

# **Herstellung funktionaler Blockcopolymerarchitekturen und Oberflächenfunktionalisierung auf Basis redoxresponsiver und hybrider Polymere**



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

**vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt**

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**  
von  
**Christian Rüttiger**

Erstgutachter:	Dr.-Ing. Markus Gallei
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Markus Biesalski
Drittgutachter:	Prof. Dr. Holger Frey (Johannes Gutenberg-Universität Mainz)

Darmstadt 2019

---

Tag der Einreichung: 15. März 2019

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2019

Christian Rüttiger: Herstellung funktionaler Blockcopolymerarchitekturen und  
Oberflächenfunktionalisierung auf Basis redoxresponsiver und hybrider Polymere  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2019

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-82780

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>





---

*Meiner Familie*

---



---

Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Dr.-Ing. Markus Gallei in der Zeit von Juli 2015 bis März 2019 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht:

**Wissenschaftliche Artikel:**

1. C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei  
One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness  
*Polym. Chem.*, **2016**, 7, 1129-1137.
  2. C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei  
Redox-mediated flux control in functional paper  
*Polymer*, **2016**, 98, 429-436 (Special Issue: *Polymer Brushes*).
  3. C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei  
Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers  
*Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426.
  4. C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei  
Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials  
*ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 4018-4030.
  5. C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei  
POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation  
*Coatings*, **2018**, 8, 446 (Special Issue: *Surface Modification of Cellulose Fibres*).
  6. C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei  
Preparation and Self-Assembly of Polyferrocenyldimethylsilane-Containing Tri- and Pentablock Terpolymers  
*J. Organomet. Chem.*, **2019**, 882, 80-89 (Special Issue: *Metallopolymers*).
-

---

## Vorträge

7. C. Rüttiger, D. Scheid, M. Gallei  
Stimuli-Responsive Metallopolymer Architectures: From Immobilization to Redox-Responsive Opals  
254<sup>rd</sup> ACS National Meeting & Exposition **2017** in Washington, DC, USA.
8. C. Rüttiger, S. Schöttner, M. Gallei  
Redox-Switchable Paper-Hybrids Based on Functional Polymers  
Cellulose Symposium (Zellcheming-Messe) **2018** in Frankfurt am Main, Deutschland.
9. C. Rüttiger, S. Schöttner, S. Vowinkel, M. Gallei  
Stimuli-Responsive Architectures by Block Copolymers and Particle Self-Assembly for Highly Ordered Functional Materials  
Materials Science and Engineering Congress **2018** in Darmstadt, Deutschland.

## Poster

10. C. Rüttiger, D. Scheid, C. Schäfer, J. Elbert, M. Gallei  
Stimuli-Responsive Hybrid Block Copolymer and Colloidal Architectures  
Frontiers in Polymer Science **2015** in Riva del Garda, Italien.
11. C. Rüttiger, D. Scheid, M. Gallei  
Preceramic Block Copolymers and Complex Particle Architectures  
6<sup>th</sup> International Congress on Ceramics (ICC) **2016** in Dresden, Deutschland.
12. C. Rüttiger, D. Scheid, C. Dietz, M. Gallei  
Preceramic and Stimuli-Responsive Block Copolymers with Complex Architectures  
15<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium **2017** in Mainz, Deutschland.
13. C. Rüttiger, M. Gallei  
Immobilized Stimuli-Responsive Metallopolymers and Preceramic Block Copolymer Architectures  
254<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition **2017** in Washington, DC, USA.

## Wissenschaftliche Artikel die im Rahmen von nationalen und internationalen Kooperationen veröffentlicht worden sind:

14. T. Ding, C. Rüttiger, X. Zheng, F. Benz, H. Ohadi, G. A. E. Vandenbosch, V. V. Moshchalkov, M. Gallei, J. J. Baumberg  
Fast Dynamic Color Switching in Temperature-Responsive Plasmonic Films  
*Adv. Optical Mater.*, **2016**, 4, 877-882.
-

- 
15. S. M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, L. Walder, M. Gallei, C. Rüttiger, S. Eigler, C. E. Halbig  
Poly(vinylferrocene) – Reduced Graphene Oxide as High Power /High Capacity  
Cathodic Battery Material  
*Adv. Energy Mater.*, **2016**, *11*, 1600108.
  16. J. Morsbach, J. Elbert, C. Rüttiger, S. Winzen, H. Frey, M. Gallei  
Polyvinylferrocene-Based Amphiphilic Block Copolymers Featuring Functional Junction  
Points for Cross-Linked Micelles  
*Macromolecules*, **2016**, *49*, 3406-3414.
  17. C. Dubois, N. Herzog, C. Rüttiger, A. Geißler, E. Grange, U. Kunz, H.-J. Kleebe,  
M. Biesalski, T. Meckel, T. Gutmann, M. Gallei, A. Andrieu-Brunsen  
Fluid Flow Programming in Paper-Derived Silica-Polymer Hybrids  
*Langmuir*, **2017**, *33*, 332-339.
  18. T. Gutmann, B. Kumari, L. Zhao, H. Breitzke, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Gallei  
Dynamic Nuclear Polarization Signal Amplification as a Sensitive Probe for Specific  
Functionalization of Complex Paper Substrates  
*J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 3896-3903.
  19. B. V. K. J. Schmidt, D. Kugele, J. v. Irmer, J. Steinkönig, H. Mutlu, C. Rüttiger,  
C. J. Hawker, M. Gallei, C. Barner-Kowollik.  
Dual-Gated Supramolecular Star Polymers in Aqueous Solution  
*Macromolecules*, **2017**, *50*, 2375-2386.
  20. X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton  
Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations  
*Energy Environ. Sci.*, **2017**, *10*, 1272-1283.
  21. M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei  
Polyvinylpyridine-Grafted Block Copolymers by an Iterative All-Anionic Polymerization  
Strategy  
*Macromol. Chem. Phys.*, **2018**, *219*, 1700187.
  22. J. v. Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold, M. Gallei  
Surface-initiated atom transfer radical polymerization of electrochemically responsive  
cobalt-methacrylates  
*Polymer*, **2017**, *122*, 303-311.
  23. S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei  
Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes  
*Polymers*, **2017**, *9*, 491.
-

- 
24. M. Gallei, C. Rüttiger  
Recent Trends in Metallopolymer Design: Redox-Controlled Surfaces, Porous Membranes, and Switchable Optical Materials Using Ferrocene-Containing Polymers  
*Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 10006-10021.
25. C. Appel, M. Kraska, C. Rüttiger, M. Gallei, B. Stühn  
Crossover from semi-dilute to densely packed thin polymer films at the air-water interface and structure formation at thin film breakup  
*Soft Matter*, **2018**, *14*, 4750-4761.
26. M. Steube, T. Johann, E. Galanos, M. Appold, C. Rüttiger, M. Mezger, M. Gallei, A. H. E. Müller, G. Floudas, H. Frey  
Isoprene/Styrene Tapered Multiblock Copolymers with up to 10 Blocks: Synthesis, Phase Behavior, Order and Mechanical Properties  
*Macromolecules*, **2018**, *51*, 10246-10258.
-



---

## Danksagung

---

An erster Stelle bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn *Dr.-Ing. Markus Gallei* und Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn*, zur Ermöglichung der Promotion in der Arbeitsgruppe und dem spannenden Forschungsfeld.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater *Dr.-Ing. Markus Gallei* für die anregenden Diskussionen auch über die Welt der Polymere hinaus, sowie das entgegengebrachte Vertrauen, die gegebenen Freiheiten und die Möglichkeit, in so vielen Kooperationen, Projekten und auch auf Konferenzen mitwirken zu können. Dir und deiner Gruppe wünsche ich alles Gute und viel Erfolg bei der weiteren Rettung der Welt.

Bei Herrn *Prof. Dr. Markus Biesalski* möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das stets angenehme Arbeitsklima, sowie der spaßigen und erfolgreichen Zeit auch außerhalb der Labore. Der Kontakt zu euch bleibt hoffentlich erhalten.

Speziell danke ich *Sebastian Schöttner* und *Michael Appold* für die unvergesslichen Zeiten im „Zufallslabor“ mit all den erstklassigen Gesprächen und das nicht nur zu Themen der anionischen Polymerisation oder der Frage, ob die laufende Musik von Kygo & Co zu laut sei. Darüber hinaus danke ich *Dr. Valentina Krupp*, *Steffen Vowinkel*, *Tamara Winter* und *Erik Uhlein* für die langjährige Unterstützung auch außerhalb des vierten Stockwerks.

Für ihre Hilfen rund um die Bürokratie danke ich Frau *Cornelia Gräfin*, sowie Herrn *Dr. Matthias Wittemann* und Frau *Marion Trautmann* für analytische Hilfestellungen und Herrn *Benjamin Gutberlet* für seine Geduld und alles Wissenswerte rund um Hard- & Software.

Ebenfalls danke ich den Arbeitskreisen von Herrn *Prof. Dr. Markus Biesalski* und Herrn *Prof. Dr. Bernd Stühn* für die verschiedensten Messungen und den Support bei der Nutzung diverser Gerätschaften, wobei ich mich speziell bei *Nicole Herzog*, *Dr. Sabrina Mehlhase* und *Dr. Björn Kuttich* bedanken möchte.

Moreover, special thanks to *Prof. T. Alan Hatton*, *Prof. Xiao Su* and *Kai-Jher Tan* for all exciting collaborations and your pleasant hospitality in Cambridge. Thanks also to all other national and international collaborators for each of our research projects.

Auch wäre die vorliegende Arbeit ohne fleißigen Nachwuchs nicht möglich gewesen. Hier möchte ich *Erik Uhlein*, *Christian Wolfram*, *Maximilian Fleckenstein*, *Maximilian Hirschmann*,

---



---

*Jennifer Bareuther, Lea Gemmer, Annika Schlender, Martina Plank, Cassia Lux und Hanna Hübner* danken, die ich in #432 betreuen und in die Welt der Metallopolymere entführen durfte.

Danke auch oftmals an *Sebastian Schöttner, Maximilian Pfeiffer, Anna Müller* und *Lilia Proskurjakov* für das sorgfältige Korrekturlesen dieses Schriftwerks.

Der NMR-Abteilung um Herrn *apl. Prof. Dr. Reinhard Meusinger*, Frau *Annette Przewosnik* & Herrn *Ralf Huber* von der Chemikalienausgabe, der Glasbläserei um Herrn *Gerald Wittmann*, der Mechanikwerkstatt um Herrn *Martin Schwarz* und das Team der Hausverwaltung um Herrn *Reiner Schädler* danke ich für jegliche Unterstützung rund um diese und anderer Arbeiten.

Ein Dank geht auch an meine Kommilitonen *Dr. Nico Apel, Maria Stimeier, Lucien & Jennifer Beißwenger, Michael Appold, Sebastian Schöttner, Dominik Ohlig, Michael George* und *Felix Schäfer* für eine unvergessliche Studienzeit.

Ein gemeinsames Essen, ein lustiges Telefonat oder ein geselliger Spieleabend - für die Ratschläge und den Rückhalt während der letzten Jahre möchte ich mich bei meinen Freunden inner- wie außerhalb der Universität bedanken. Besonders danke ich: *Anna, Carina & Thomas, Erik, Gabriel, Insa & Nico, Lili, Maria & Serge, Max, Nicole, Veronika* sowie *Yenny & Luz*.

Der größte Dank geht an meine gesamte Familie und besonders meinen Eltern und meiner Schwester. Euch danke ich für die grenzenlose Unterstützung und die Ermöglichung meines bisherigen Werdegangs.

---



---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>ii</b>
<b>1. .... Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. .... Stand der Forschung</b>	<b>5</b>
2.1. Potential und Synthese von Blockcopolymeren	5
2.1.1. Anwendungen und Potentiale von Blockcopolymeren	5
2.1.2. Synthese von Blockcopolymeren und Blockcopolymerarchitekturen	13
2.2. Grundlagen der anionischen Polymerisation	16
2.3. Grundlagen der radikalischen Polymerisation unter Atomtransfer	20
2.4. Blockcopolymere und Mikrophasenseparation	24
2.5. Metallhaltige Polymere – die Kombination anorganisch-organischer Materialien	30
2.5.1. Die Vielfalt der Metallopolymere	30
2.5.2. Polymere mit Ferrocenen in der Hauptkette	34
2.5.3. Polymere mit lateral gebundenen Ferrocenen	42
2.6. Oberflächenimmobilisierte funktionale Polymere	51
<b>3. .... Aufgabenstellung</b>	<b>61</b>
<b>4. .... Kumulativer Teil der Arbeit</b>	<b>63</b>
4.1. Metallopolymerbasierte Blockcopolymere zur Herstellung von porösen und redoxresponsiven Materialien	63
4.2. Herstellung und Selbstanordnung von Polyferrocenyldimethylsilan-basierten Tri- und Pentablockterpolymeren	79
4.3. Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit Seitenketten-gebundenen Metallopolymeren	91
4.4. Einer für alle: Cobaltbasierte Polymethacrylate für magnetische Keramiken, Blockcopolymerisation, unerwartete Elektrochemie und Stimulus-responsivität	105
4.5. POSS-haltige Polymethacrylate auf Cellulose-basierten Substraten: Immobilisierung und Keramikausbildung	116
4.6. Redoxvermittelte Fluss-Kontrolle in funktionalen Papieren	131
<b>5. .... Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>141</b>
<b>6. .... Abbildungsverzeichnis</b>	<b>145</b>
<b>7. .... Verzeichnis der Schemata</b>	<b>150</b>
<b>8. .... Literaturverzeichnis</b>	<b>152</b>
<b>9. .... Erklärungen</b>	<b>a</b>

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

AFM	<i>atomic force microscope</i>
AGE	Allylglycidylether
A(R)GET ATRP	<i>activators (re)generated by electron transfer ATRP</i>
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i>
BGE	Benzylglycidylether
BuLi	Butyllithium
CDSA	<i>crystallization-driven self-assembly</i>
DPE	1,1'-Diphenylethylen
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
DSMB	1,1'-Dimethylsilacyclobutan
EDX/EDS	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EU	Europäische Union
Fc	Ferrocen
GPC	Gelpermeationschromatographie
ICAR ATRP	<i>initiators for continuous activator regeneration ATRP</i>
Ini	Initiator
IR	Infrarot
ISL	<i>intermediate segregation limit</i>
ITO	<i>indium tin oxide</i>
KPFM	<i>Kelvin probe force microscopy</i>
MAHFC	6-(Methacryloyloxy)hexyl ferrocenylmethylether
$M_n$	zahlenmittleres Molekulargewicht
Mt	Metal
$M_w$	gewichtsmittleres Molekulargewicht
nm	Nanometer
NMP	<i>nitroxide-mediated polymerization</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
ODT	<i>order-disorder transition</i>

P2VP	Poly(2-vinylpyridin)
PAA	Polyacrylsäure
PB	Polybutadien
PDEA	Poly( <i>N,N</i> -diethylacrylamid)
PDEAEMA	Poly(( <i>N,N</i> -diethylamino)ethylmethacrylat)
PDMAEMA	Poly(( <i>N,N</i> -dimethylamino)ethylmethacrylat)
PEG	Polyethylenglykol
PEO	Polyethylenoxid
PFcMA	Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat)
PFMMA	Polyferrocenylmethylmethacrylat
PFS	Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan)
HEMA	Polyhydroxyethylmethacrylat
PI	Polyisopren
PLA	Poly( <i>L</i> -Lactid)
PMAA	Polymethacrylsäure
PMAPOSS	Poly(3-Methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PNiPAM	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamid)
PPO	Polypropylenoxid
PPS	Polypropylensulfid
PS	Polystyrol
PVFc	Polyvinylferrocen
RAFT	<i>reversible addition-fragmentation chain transfer</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROMP	<i>ring-opening metathesis polymerization</i>
ROP	<i>ring-opening polymerization</i>
SANS	<i>small-angle neutron scattering</i>
SARA ATRP	<i>supplemental activation reduction agent ATRP</i>
SAXS	<i>small-angle X-ray scattering</i>
SBS	Polystyrol- <i>b</i> -Polybutadien- <i>b</i> -Polystyrol

---

SET	<i>single electron transfer</i>
SI	<i>surface-initiated</i>
SNIPS-process	<i>non-solvent induced phase separation process</i>
SQUID	<i>superconducting quantum interference device</i>
sog.	sogenannte
SSL	<i>strong segregation limit</i>
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPA	thermoplastische Polyamide
TPE	thermoplastische Elastomere
TPU	thermoplastische Polyurethane
UV	Ultraviolett
WSL	<i>weak segregation limit</i>
X	Halogenid
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>

---

## 1. Einleitung

---

Kunststoffe sind trotz des bevorstehenden EU-weiten Verkaufsverbots von Einweg-Artikeln wie Strohhalme oder Wattestäbchen aus unserem heutigen Leben nicht mehr weg zu denken.<sup>[1]</sup> Nicht nur in den für uns sichtbaren Bereichen unseres Alltags spielen Kunststoffe für unseren aktuellen Lebensstandard eine unersetzbare Rolle.<sup>[2]</sup> Auch in nahezu allen Sektoren der Nanotechnologie nehmen vermehrt Polymere, der Grund- und Hauptbestandteil aller Kunststoffe, eine immer größer werdende Bedeutung ein. Dabei beschreibt die Nanotechnologie die Wissenschaften von Materialien und Systemen, deren Strukturen und Komponenten neue und optimierte physikalische, chemische oder biologische Eigenschaften, Phänomene und Prozesse dank ihrer nanoskaligen Größe mit sich bringen. Die Dimensionen dieser Strukturen und Komponenten liegen in einem Bereich von 1-100 nm, wodurch sich die Eigenschaften von Materialien im Vergleich zu größeren Strukturen gleichen Materials ändern.<sup>[3-6]</sup> Dies macht sich die Forschung und Entwicklung in allen Natur- und Ingenieurwissenschaften zu Nutze, um auf vielfältige Art und Weise neue Anwendungen zu generieren. In den Naturwissenschaften konnten beispielsweise nach dem Vorbild des Lotus-Effektes wasserabweisende und selbstreinigende Oberflächen auf Basis einer Nanopartikelbeschichtung entwickelt werden. Aber auch in der Medizin zur Tumorbekämpfung und vor allem in den technologischen Forschungszweigen wird die Bedeutung der Nanowissenschaften durch den Drang nach immer kleineren, schnelleren, günstigeren, allgemein „smarteren“ Produkten immer wichtiger.<sup>[3, 5-7]</sup> Besonders deutlich wird dies in der Entwicklung von Mikroprozessoren. Hier konnte die Anzahl an Transistoren auf einem Chip etwa alle eineinhalb Jahre verdoppelt werden, wobei die Standardverfahren aufgrund der immer kleiner werdenden Strukturen an ihre Grenzen stoßen. Grundsätzlich können solche nanoskalige Strukturen über zwei unterschiedliche Herangehensweisen realisiert werden.<sup>[4, 8]</sup> Die allgemein gebräuchliche und industrierelevante Technik zur Generierung nanostrukturierter Materialien stellt die *Top-Down*-Methode dar. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass unstrukturierte Template durch beispielsweise lithographische Methoden, wie Protonenstrahl-, Elektronenstrahl- oder Photolithographie, in die geforderten, auch komplexen Architekturen überführt werden.<sup>[8-11]</sup> Wenngleich diese Verfahren zur Fertigung von Transistoren sehr etabliert sind, können über diese Strategie Strukturen in der Größenordnung von 10 nm und weniger nur sehr aufwändig und mit enormen Kosten generiert werden. Folglich müssen alternative Vorgehensweisen gefunden werden, welche auf Systeme angewendet werden können, die mit den bekannten Methoden nicht zu erschließen sind.

Die Fähigkeit der Selbstassemblierung von Atomen, Molekülen oder auch größeren Formen zu hochgeordneten Strukturformen im Nanometerbereich stellt die zweite sogenannte *Bottom-Up*-





---

lamellare Strukturen, wie auch Kugeln und Zylinder in einer Matrix der Überschusskomponente aber auch komplexere, kontinuierliche Strukturen (sog. Gyroide) bekannt.<sup>[20]</sup> Steigt die Anzahl der Segmente je Polymerkette, steigt auch die Anzahl möglicher Strukturen um ein Vielfaches, wobei auch deren Komplexität enorm zunimmt.<sup>[21]</sup> Die hieraus allgemein erhaltenen, nanostrukturierten Materialien eignen sich für eine Reihe von Anwendungen. So finden sie neben der Nanolithographie, Filtrationstechnik und (Opto-) Elektronik auch Verwendung als Template für maßgeschneiderte Keramiken.<sup>[19, 20, 22-24]</sup>

Neben der Verwendung von Blockcopolymeren zur Herstellung nanostrukturierter Materialien treten auch immer häufiger nanoskalige Oberflächenbeschichtungen auf Basis funktionaler Polymere in den Fokus der Polymer- und Materialwissenschaften. Durch das Aufbringen dünner Polymerfilme versuchen Wissenschaftler, die Beschaffenheiten von Materialien gezielt zu manipulieren oder - inspiriert durch die Natur - Eigenschaften zu kopieren. Zu diesen Eigenschaften zählen beispielsweise die Benetzbarkeit und das Adhäsionsverhalten von Substraten, wodurch potentielle Anwendungen als wasserabweisende Materialien, Antifoulingsschichten oder auch in der Medizin als biokompatible Ummantelungen von Medikamenten oder Implantaten erwartet oder bereits genutzt werden.<sup>[25-29]</sup> Ebenfalls werden nach dem Vorbild der Natur Oberflächen entwickelt, deren Eigenschaften sich den Änderungen künstlicher oder umweltbedingter Einflüsse gezielt anpassen. Solch „smarte“ Materialien können durch Verwendung von sog. Stimulus-responsiven Polymeren geschaffen werden, die durch äußere Reize ihre und folglich auch die Eigenschaften der Oberfläche ändern können. Möglich wird dies durch eine Änderung der Polymerstruktur auf mikroskopischer Ebene, die auf makroskopische Ebene eine Eigenschaftsveränderung zur Folge hat.<sup>[30-33]</sup>

Gerade im Hinblick auf optoelektronische, keramische wie auch für magnetische oder (halb-)leitende Materialien stoßen klassische, rein organische Polymere allein durch die Wahl der implementierten Atome an ihre Grenzen. Die Kompensation dieses Defizits kann durch die Verwendung der in diesen Anwendungsbereichen üblichen Metalle mit ihren (halb-)leitenden, katalytischen, präkeramischen oder auch redoxresponsiven Eigenschaften ausgeglichen werden. Grundlegend können hierfür auch rein organische (Blockco-)Polymere verwendet werden, die über die Möglichkeit verfügen, nachträglich durch Koordination oder Reaktion mit anorganischen Atomen oder Komplexen funktionalisiert zu werden.<sup>[34-37]</sup> Deutlich attraktiver sind hingegen Polymere, die intrinsisch, also bereits vor der eigentlichen Polymerisation, die gewünschten Metalle enthalten, sodass eine nachträgliche Funktionalisierung nicht länger notwendig ist.<sup>[34, 38]</sup> Die Zugänglichkeit solcher metallbasierter Monomere, aber auch der resultierenden Metallopolymere ist aufgrund enormer synthetischer Herausforderungen, teils niedriger Molekulargewichte und letztlich aufgrund von Löslichkeitsproblemen limitiert. Trotz dieser Hindernisse gelang in den letzten drei Jahrzehnten die Erforschung einiger

---

hochattraktiver Blockcopolymersysteme vor allem auf Basis von Ferrocen (Fc), welche die herausragenden, strukturbildenden Eigenschaften von Blockcopolymeren sowohl in Lösung, als auch in der Bulkphase mit den vielfältigen Möglichkeiten der eingesetzten Metalle kombinieren.<sup>[39-42]</sup> Ebenso konnten auf Oberflächen immobilisierte, metallbasierte Polymere für erste Impulse in der Verwendung als intelligente Beschichtungen sorgen.<sup>[43]</sup> Das Bestreben dieses immer noch jungen, interdisziplinären Forschungsfeldes der Metallopolymere ist aus Sicht der Polymerchemie und der Materialwissenschaft weiter zu etablieren, bedarf allerdings auch in Zukunft intensiver Untersuchungen, um nützliche Impulse für die jeweiligen Anforderungen zu liefern. Dabei ist der Fokus vor allem in Hinblick auf bereits bestehende Synthesestrategien, den überschaubaren Polymerarchitekturen und den daraus resultierenden Materialien, sowohl in Lösung, als auch in der Bulkphase oder auch als immobilisierte Filme auf Oberflächen zu legen. Im Zeitalter der Nanotechnologie, dem Eifer nach immer kleineren und gleichzeitig intelligenteren Materialien, schaffen die metallbasierten Polymerarchitekturen nicht nur eine hervorragende Plattform um als innovative Werkstoffe für die unterschiedlichsten, zukunftssträchtigen Anwendungsfeldern wie der Informations- und Kommunikationstechnik zu dienen. Vielmehr können sie als Türöffner für neue, intelligente Lösungsansätze in der Medizin oder Energiespeicherung angesehen werden. Darüber hinaus leistet die Nanotechnologie in Zeiten der steigenden Umweltverschmutzung auch bedingt durch die sog. Massenkunststoffe einen großen Beitrag dazu, die Umwelt langfristig zu entlasten. Nicht nur durch die Entwicklung immer kleinerer Komponenten, sondern vielmehr der Verwendung immer geringerer Mengen an Hochleistungskunststoffen und gar der Kombination mit rein biobasierten Materialien werden zukünftig zu einer Schonung unserer Ressourcen unter gleichzeitigem Fortschritt führen.

---

## 2. Stand der Forschung

---

### 2.1. Potential und Synthese von Blockcopolymeren

Blockcopolymere stellen seit einigen Jahrzehnten einen wichtigen Baustein dar, um neue Chancen und Lösungen im Zeitalter der Nanotechnologie zu finden und dem stetig steigenden Drang nach immer fortschrittlicheren Errungenschaften gerade im technologischen und medizinischen Bereich nachzukommen. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel zunächst einige Beispiele bereits großtechnisch genutzter Blockcopolymere beschrieben, auch wenn diese immer noch gegenwärtiger Forschungen unterliegen. Anschließend werden weitere, aktuellere Forschungsschwerpunkte gerade auch im Hinblick der Nanotechnologie diskutiert. Darauffolgend werden die Synthesemöglichkeiten reiner Blockcopolymere und heute bereits zugängliche Polymerarchitekturen betrachtet, die aus Blockstrukturen zusammengesetzt sind und deren möglichen Anwendungspotentiale aufgeführt.

#### 2.1.1. Anwendungen und Potentiale von Blockcopolymeren

Bedingt durch die Kombination aus zwei unterschiedlichen Blocksegmenten die kovalent miteinander verknüpft sind, finden Blockcopolymere bereits heute großtechnisch Verwendung. Dies begründet sich vor allem in der Generierung von Materialien mit hybriden Eigenschaften und der relativ einfachen Bildung hochgeordneter Strukturen auf der Nanometerskala. Dabei sind für den industriellen Maßstab vor allem die hybriden Eigenschaften der unterschiedlichen Segmente von Bedeutung was sich zum Beispiel an Systemen wie den thermoplastischen Polyurethanen (TPU) oder den thermoplastischen Polyamiden (TPA) zeigt. Diese - allgemein zur Klasse der thermoplastischen Elastomere (TPE) zugehörigen Polymere - werden vorrangig über Additions- und Kondensationsreaktionen im Tonnenmaßstab hergestellt und finden beispielsweise in der Sport- und Autoindustrie großen Absatz.<sup>[44]</sup> Für die Bildung nanostrukturierter Materialien sind die angesprochenen TPUs und TPAs allerdings ungeeignet, was sich in der Bildung nur vereinzelter und wenn nur sehr kleiner Domänen begründet. Dies liegt einerseits an den sehr kurzen Blocksegmenten und andererseits an den sehr hohen Molekulargewichtsverteilungen der Polymere, welche durch die verwendeten Herstellungsmethoden intrinsisch bedingt sind.<sup>[44, 45]</sup> Allgemein vereinen TPEs die Vorteile von elastomeren und thermoplastischen Materialien und zeichnen sich durch ein breites Anwendungsspektrum aus. Zu den klassischen Blockcopolymeren, die über die lebende anionische Polymerisationsmethode mit engen Molekulargewichtsverteilungen großtechnisch hergestellt werden, zählen seit Mitte der 60er Jahre styrolbasierte Blockcopolymere. Diese finden bspw. in Kombination mit Polybutadien (PB) als Triblockcopolymer PS-*b*-PB-*b*-PS (SBS)

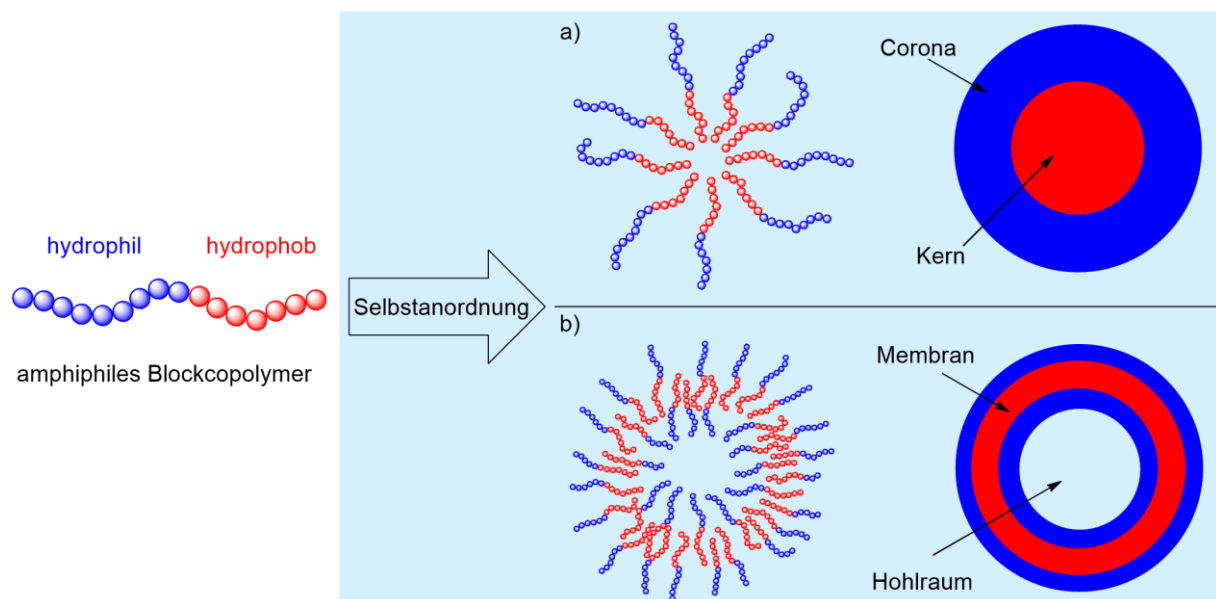
---

Anwendung. Anders als bei den TPU- und TPA-Multiblockcopolymeren mit jeweils nur sehr kurzen Segmenten besteht SBS aus insgesamt nur drei Segmenten mit auch höheren Molekulargewichten. Polystyrol mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 100 °C stellt den thermoplastischen Teil des Polymers dar, während das bei Raumtemperatur viskose PB mit einer sehr niedrigen Glasübergangstemperatur den elastomeren Teil des Polymers einnimmt. Klassischerweise bilden sich bei Raumtemperatur innerhalb der weichen PB-Matrix PS-Domänen aus, die als physikalischer Vernetzer wirken und das Material formstabil gestalten. Erst oberhalb der Glasübergangstemperatur von PS ist das Material durch die erhöhte Kettenbeweglichkeit plastisch verformbar.<sup>[18, 44, 45]</sup> Anwendungen finden diese Kunststoffe bspw. als Haftvermittler, in Schuhwerken, als Verpackungsmaterial oder als Zusatz für Bitumen.<sup>[18, 46]</sup>

Neben den styrolbasierten Blockcopolymeren bilden Poloxamere aus Polyethylenoxid (PEO) und Polypropylenoxid (PPO) vom Typ PEO-*b*-PPO-*b*-PEO eine weitere bedeutende Klasse an großtechnisch genutzten Blockcopolymeren, welche unter anderem als Tenside in Körperpflegeprodukten verwendet werden.<sup>[47]</sup> Dabei wird vor allem der sog. amphiphile (beides liebende) Charakter der Polymere für Anwendungen interessant, in denen sie als Dispergiermittel bzw. Emulgator wirken. PEO stellt den wasserlöslichen, hydrophilen Teil des Polymers dar, während PPO in wässrigen Systemen unlöslich und somit den lipophilen Teil des Polymers einnimmt. Solche amphiphilen Blockcopolymere mit einem polaren und einem unpolaren Segment konnten in den vergangenen Jahrzehnten zudem enorme Aufmerksamkeit in der medizinischen Forschung erlangen, um bspw. als Vesikel zum Transport oder zur gezielten Wirkstofffreisetzung genutzt zu werden. Dies liegt vorrangig an der Selbstorganisation der amphiphilen Polymere zu Mizellen oder größeren polymeren Vesikeln (sog. Polymersome) in bspw. wässrigen Lösungen. Bei klassisch sphärischen Mizellen bildet der hydrophobe (unpolare) Teil der Blockcopolymere den Kern im Inneren, welcher durch den hydrophilen Teil in Form einer äußeren Corona stabilisiert wird (Abbildung 2a). Hierdurch ist es möglich, unpolare Wirkstoffe im Inneren des Kerns physikalisch zu verankern und so den Transport innerhalb eines wässrigen Mediums zu gewährleisten, ohne, dass der Wirkstoff in Kontakt mit der wässrigen Umgebung kommt. So können vorzeitige oder ungewollte Reaktionen des Wirkstoffs verhindert werden.<sup>[48-50]</sup>

Bei Polymersomen hingegen handelt es sich um selbstangeordnete amphiphile Blockcopolymerstrukturen, die in finaler Ausbildung ein Analogon zu den lebenswichtigen Liposomen darstellen. Diese zeichnen sich durch eine hydrophobe Zwischenschicht aus, die von beiden Seiten von einer hydrophilen Schicht umgeben ist und allgemein als Membran bezeichnet wird (Abbildung 2b). Als hydrophile Komponente kommt meist das

nicht-immunogene und biokompatible Polyethylenglycol (PEG) zum Einsatz, während als hydrophobes Segment die unterschiedlichsten Polymere beschrieben werden.<sup>[51]</sup> Im Vergleich zu den Liposomen werden den synthetisierten Polymersomen eine erhöhte mechanische Stabilität zugeschrieben, sowie die mögliche, präzise Modifikation der Strukturen im Hinblick auf die Permeabilität für die jeweiligen gewünschten Prozesse.<sup>[52]</sup> Gleichzeitig können Polymersome, deren Membranstärken je nach verwendeten Blockcopolymeren und Herstellungsprozessen gezielt eingestellt werden können, Größen von wenigen Nanometern bis hin zu Mikrometern einnehmen.

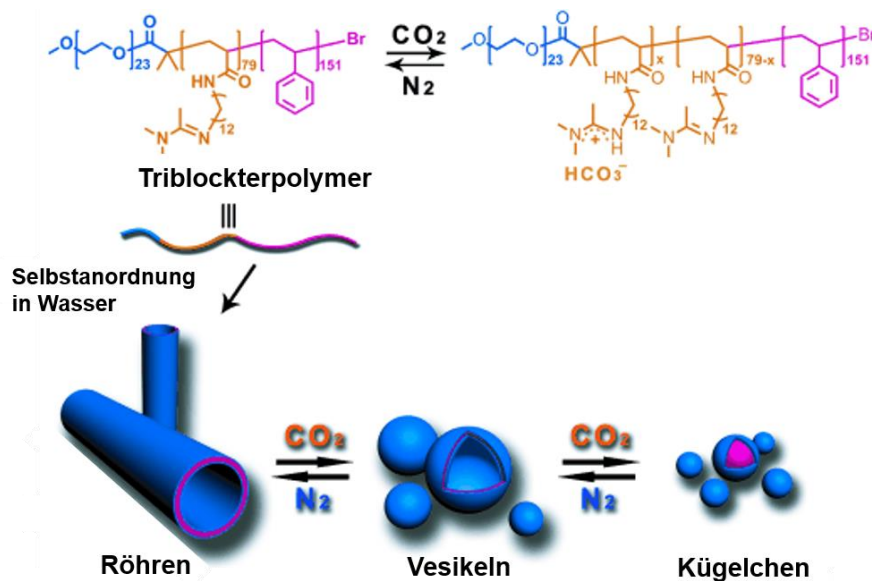


**Abbildung 2:** Schematische Darstellung und Querschnitt der Selbstanordnung von amphiphilen Blockcopolymeren in wässrigen Lösungen zu a) mizellaren oder b) polymersomen Nanostrukturen.

Langfristig sollen die synthetisierten Polymersome ein kompatibles Analogon zu den Liposomen darstellen, wobei solche auf Basis von amphiphilen Blockcopolymeren hergestellte Strukturen bereits zum Transport von DNA genutzt oder als biologische Nanoreaktoren verwendet werden.<sup>[52, 53]</sup> Für vertiefende theoretische Konzepte und angewandte Beispiele zu mizellaren und polymersomen Nanostrukturen im Hinblick auf biologische und medizinische Anwendung sei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[48, 50, 51, 54-56]</sup>

Allgemein können die Größe und Form mizellarer, weicher Nanopartikelstrukturen durch die Wechselwirkung des amphiphilen Blockcopolymers mit dem Lösungsmittel, durch Variation der Volumenanteile bzw. Kettenlängen der einzelnen Blocksegmente, dem Vorliegen kristallisationsfähiger Segmente oder dynamisch durch externe Stimuli beeinflusst werden.<sup>[57, 58]</sup> So konnte beispielsweise an Blockcopolymeren bestehend aus PS und Polyacrylsäure (PAA) durch die Variation der Länge eines Blocksegmentes gezeigt werden, dass die Form der resultierenden Aggregate zwischen sphärischen, zylindrischen und lamellaren (Vesikel-)

Strukturen gesteuert werden kann.<sup>[59, 60]</sup> Auch sog. Stimulus-responsive Blockcopolymere können dazu genutzt werden, die Form von selbstorganisierten Strukturen nachträglich zu ändern. Dies wurde an PEG- und PS-basierten Triblockterpolymeren mit einem, CO<sub>2</sub>-sensitiven Mittelblock auf Basis von Amidin gezeigt. Wie in Abbildung 3 schematisch dargestellt konnten durch die Selbstanordnung in wässriger Lösung röhrenartige Polymerstrukturen im Mikrometerbereich erhalten werden. Durch Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration innerhalb der Polymerlösung wurde aufgrund des Gas-responsiven Mittelblocks ein stufenweiser Abbau zu submikroskopischen Vesikeln hin zu sphärischen Mizellen beobachtet, welche ebenfalls potentielle Anwendungsbereiche in der Zellnachahmung darbieten.



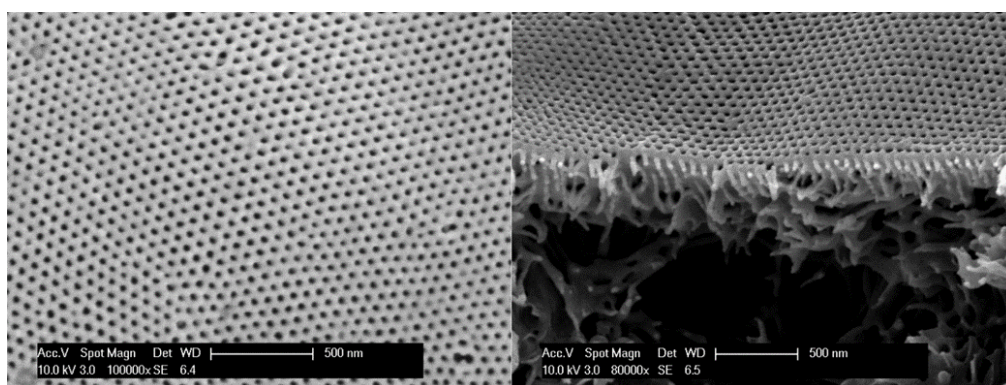
**Abbildung 3:** Triblockterpolymere aus PEG und PS mit einem Gas-responsiven Mittelblock auf Basis von Amidin und dessen Reaktion mit CO<sub>2</sub> (oben). Schematische Darstellung der Selbstanordnung des Triblockterpolymers in Wasser zu Polymerröhren und dem stufenweisen Abbau hin zu sphärischen Mizellen durch Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration (unten).<sup>[61]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [61]. Copyright © 2013, John Wiley and Sons.

Stimulus-responsive Polymere zeichnen sich grundsätzlich dadurch aus, dass sie durch die Änderung eines externen Reizes (Stimulus) wie zum Beispiel Licht, pH-Wert, Temperatur, Lösungsmittel oder der Änderung des Oxidationszustandes (Redox), eine (chemische) Veränderung der Polymerkettenkonformation eingehen können. Als Folge daraus kann das betroffene Polymer eine Reihe von physikalischen Eigenschaftsänderungen erfahren.<sup>[30]</sup> Die mit am besten untersuchten Stimulus-responsiven Systeme stellen die thermoresponsiven Polymere dar, welche durch eine Temperaturänderung eine meist veränderte Löslichkeit in wässrigen Medien erfahren. Vorwiegend handelt es sich hierbei um Polymere, die oberhalb einer kritischen Temperatur (engl. *lower critical solution temperature*, LCST) ihre Löslichkeit durch eine Änderung ihrer Polarität verlieren. Bekannte Vertreter wie PEG, Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNiPAM) und Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat)



(PDMAEMA) zeigen dieses Verhalten, wodurch die Strukturen von bspw. Blockcopolymermizellen verändert werden können.<sup>[30, 41, 62, 63]</sup> PDMAEMA, Polymethacrylsäure (PMAA) und Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) sind klassische Vertreter von pH-responsiven Polymeren und finden in einer Vielzahl von Forschungstätigkeiten Verwendung. Auch hier stehen die Freisetzungen von Targetmolekülen im Vordergrund.<sup>[48, 64-66]</sup> Für Beispiele redoxresponsiver Blockcopolymerer wird hier auf den Abschnitt 2.5 (Metallhaltige Polymere) verwiesen, während in Kapitel 2.6 (Oberflächenimmobilisierte funktionale Polymere) ebenfalls Beispiele für die Synthese und Anwendungspotentiale Stimulus-responsiver Polymere behandelt werden.

Neben der gezeigten Bildung nanoskaliger Strukturen in Lösung, welche vorrangig zum Transport und zur Freisetzung von Molekülen genutzt werden, können amphiphile Blockcopolymerer gezielt verwendet werden, um aus Lösung poröse, hochstrukturierte Membranen mit Porendurchmessern auf der Nanometerskala zu generieren. Durch die Kombination aus der Selbstanordnung von Blockcopolymeren und dem sog. *non-solvent induced phase separation process* (SNIPS-Prozess) konnten PEINEMANN *et al.* integral asymmetrische Membranen basierend auf Blockcopolymeren vom Typ PS-*b*-P4VP herstellen, wobei PS die Matrix und P4VP als funktionales Segment die Porenwand darstellt.<sup>[23]</sup> Darauf aufbauend wurden in den vergangenen Jahren von unterschiedlichen Forschungsgruppen durch Verwendung variierender funktionaler Segmente wie PEO, PNIPAM, PDMAEMA oder auch Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) (PHEMA) modifizierte Membranen zur potentiellen Wasseraufbereitung hergestellt.<sup>[67-71]</sup> Im Falle der PS-*b*-PHEMA Membran konnten darüber hinaus die OH-Funktionalitäten zur weiteren Modifikation mit redoxresponsiven Metallopolymeren genutzt werden.<sup>[72]</sup> Der Vorteil der über den SNIPS-Prozess erhaltenen Membranen liegt in der schnellen und vor allem auch großflächig möglichen Produktion und der nach Validierung der optimalen Präparationsparametern extrem einheitlichen und selektiven Trennschicht, wie in Abbildung 4 anhand einer PS-*b*-PHEMA-Membran gezeigt ist.



**Abbildung 4:** REM-Bilder der Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer über den SNIPS-Prozess hergestellten, PS-*b*-PHEMA-basierten Membran.<sup>[71]</sup> Übernommen und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [71]. Copyright © 2016, American Chemical Society.

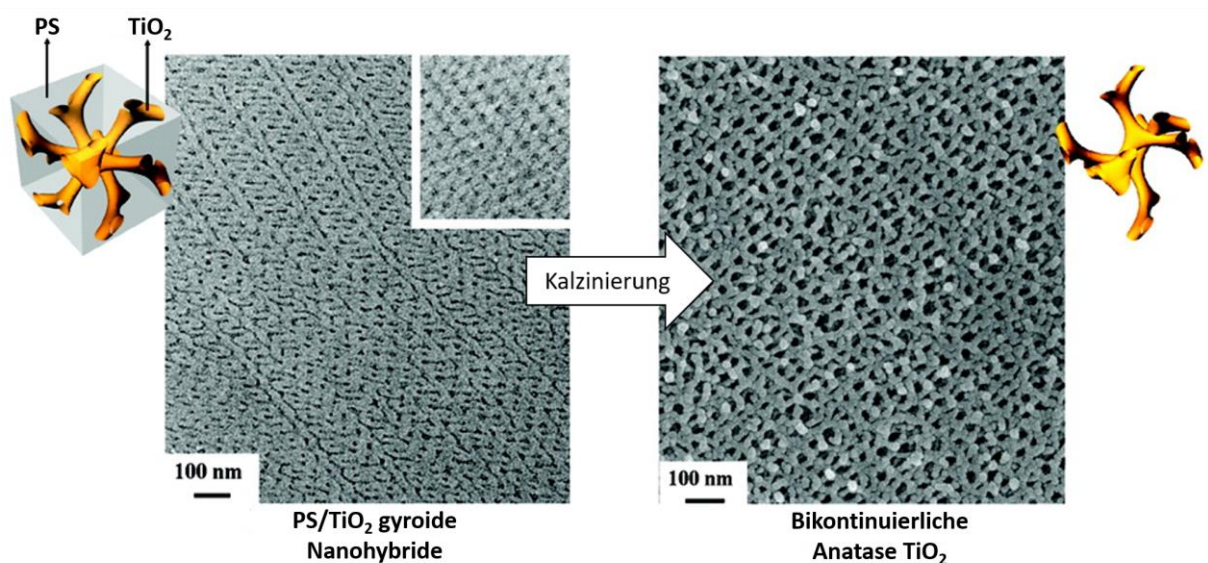
---

Wie bereits in einigen Arbeiten gezeigt, können auch hier Stimulus-responsive Polymere dank ihrer physikalischen Eigenschaftsänderungen erfolgreich eingesetzt werden. Bedingt durch veränderte Reize können die Funktionen der Membranen, speziell der Wasserfluss, gezielt gesteuert werden. Das große Potential dieser Membranen basierend auf Blockcopolymeren nicht nur zur allgemeinen Wasseraufbereitung, sondern auch zur gezielten Separation von Zielmolekülen wie Medikamente oder Schwermetalle, sowie für biologische Anwendungen wird in Zukunft für weitere intensive Forschungsarbeiten sorgen.<sup>[73]</sup>

Auf der Nanometerskala strukturierte Bulkmaterialien spielen vor allem in den technologischen Sektoren eine immens wichtige Rolle, um den Anforderungen kompakter Geräte gerecht zu werden. Die Verwendung von *Top-Down*-Methoden mit reinen Metallen oder Kunststoffen ist in diesen Größenbereichen allerdings sehr aufwändig und mit erheblichen Kosten verbunden. Ein vielversprechender Ansatz, solche Materialien großflächig und kostengünstig zur Verfügung zu stellen, bietet die Selbstanordnung von Blockcopolymeren bedingt durch die Unverträglichkeit der einzelnen Segmente. Mittels des Prozesses der Mikrophasenseparation (vgl. Kapitel 2.4) von Blockcopolymeren können relativ einfach nanostrukturierte Materialien in Form von Kugel-, Zylinder-, Lamellen- und kontinuierlicher Morphologien mit einstellbaren Domänengrößen generiert werden.<sup>[74, 75]</sup> Diese auf rein organischen Polymeren basierten Strukturen eignen sich beispielsweise zur Herstellung photonischer Materialien<sup>[76-80]</sup>, als Template in der Nanolithographie<sup>[81-84]</sup> oder zur potentiellen Anwendung in Solarzellen.<sup>[85-87]</sup> Die Kombination rein organischer Blockcopolymere mit anorganischen Materialien führt unterdes zu vielversprechenden hybriden Werkstoffen, welche die Eigenschaften sowohl der organischen, wie auch der anorganischen Ausgangsstoffe mit sich bringen. Diese eignen sich bspw. zur Herstellung von nanostrukturierten Keramiken, wobei die hierfür nötigen Elemente entweder nachträglich über geeignete Präkursoren eingebracht werden oder bereits in einem (oder beiden) Blocksegmenten fest integriert vorliegen. Auf Basis der nachträglichen Infiltrierung mit anorganischen Präkursoren konnten bspw. phasenseparierte Blockcopolymere aus PS und Poly(*L*-Lactid) (PLA) in bikontinuierliche Anataskeramiken überführt werden.<sup>[88]</sup> Nach erfolgter Mikrophasenseparation wurde das PLA-Segment basisch entfernt, das poröse Templat mit Titanisopropylat infiltriert und anschließend bei 450 °C kalziniert. Die über diese Strategie erhaltenen, photokatalytisch aktiven bikontinuierlichen Anataskeramiken (vgl. Abbildung 5) zeigen das Potential der nachträglichen Infiltrierung mit anorganischen Materialien zur einfachen und großflächigen Bildung hochporöser Keramiken mit leistungsfähigen Anwendungsmöglichkeiten. Auf ähnlichen Strategien basieren weitere Arbeiten zur Bildung poröser, gyroider Ni/NiO/C Nanokomposite ausgehend von PS-*b*-PLA<sup>[89]</sup>,

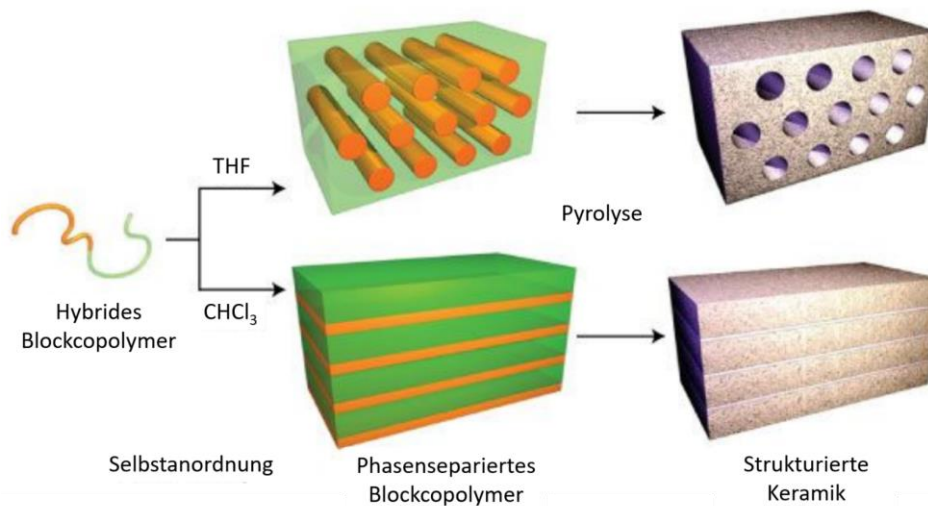


mesoporöser  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Strukturen auf Basis von PS-*b*-P2VP-*b*-PEO Triblockterpolymeren<sup>[90]</sup> oder weiteren Ansätzen.<sup>[36, 91-93]</sup>



**Abbildung 5:** Feld-Emissions-REM (FMSEM) Aufnahmen von hybriden PS/TiO<sub>2</sub> Kompositen auf Basis einer nachträglichen Infiltrations-Strategie mit anorganischen Präkursoren (links) und hieraus nach Kalzinierung erhaltene hochporöse Anataskeramiken (rechts).<sup>[88]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [88]. Copyright © 2012, American Chemical Society.

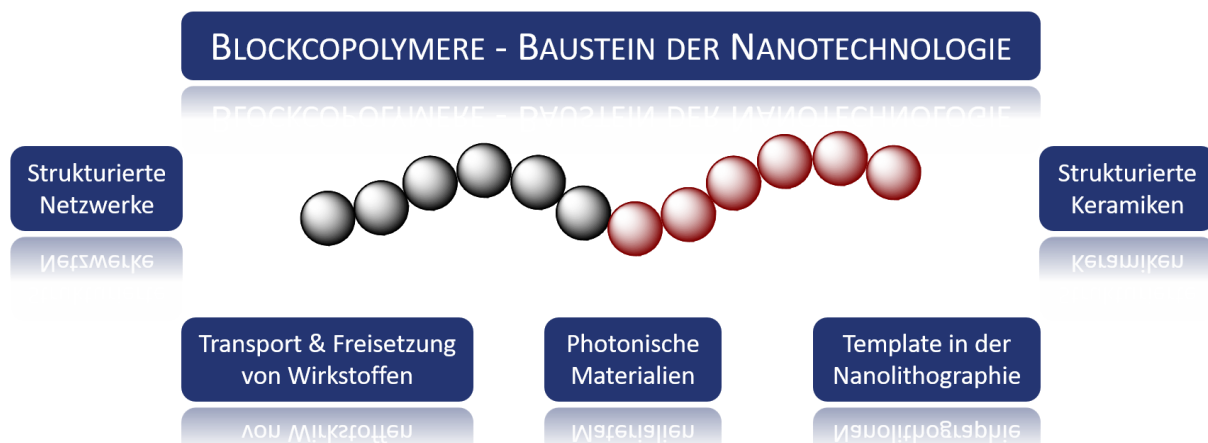
Wie bereits beschrieben besteht neben dem Ansatz der nachträglichen Infiltrierung von anorganischen Elementen zur Generierung keramischer Nanostrukturen auch die Möglichkeit, die benötigten präkeramischen Funktionen mit ihren redoxaktiven, katalytischen oder präkeramischen Eigenschaften direkt in das Blockcopolymer einzubringen. Diese letztendlich hybriden Blockcopolymere können nach erfolgter Selbstanordnung in Nanostrukturen durch bspw. thermische Umwandlung in die gewünschten Keramiken überführt werden. Speziell für Blockcopolymere basierend auf Bor oder Silizium sind solche Herstellungswege bereits beschrieben.<sup>[94-99]</sup> Ein beeindruckendes Beispiel stellt die Arbeit von MALENFANT *et al.* mit der Selbstanordnung von Polynorbornen und Polynorbornendecaboran enthaltenen Blockcopolymeren und deren Umwandlung in nanostrukturierte Bornitridkeramiken dar.<sup>[95]</sup> Wie in Abbildung 6 gezeigt konnte hier auch demonstriert werden, dass nicht nur durch die Volumenanteile der einzelnen Segmente, sondern auch über die Wahl des Lösungsmittels die Morphologie der Blockcopolymere beeinflusst werden kann. Im Vergleich zu den polymerbasierten, strukturierten Nanokeramiken auf Bor- und vor allem Siliziumbasis, liegen für metallbasierte, meist Fc-haltige Blockcopolymere nur sehr wenige ähnliche Arbeiten vor, welche in Kapitel 2.5 der Metallopolymere aufgeführt werden. Nichtsdestotrotz zeigen die



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Selbstanordnung von hybriden Blockcopolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln zur Generierung nanostrukturierter und nach Pyrolyse keramischer Materialien gemäß der Arbeit nach MALENFANT *et al.*<sup>[95]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [95]. Copyright © 2007, Springer Nature.

bereits beschriebenen Arbeiten das Potential hybrider Blockcopolymere, die zur Generierung nanostrukturierter Bulk- oder Keramikmaterialien genutzt werden können.

Anhand der vorangegangenen Beispiele und wie zusammenfassend in Abbildung 7 gezeigt, sind Blockcopolymere bereits leistungsfähige oder auch vielversprechende Ausgangsstoffe für eine Vielzahl von möglichen, breitgefächerten Anwendungen im Kontext der Nanotechnologie, wodurch sie nicht nur in den Blickpunkt von Chemikern, sondern auch interdisziplinär von Physikern, Biologen, Mediziner, Materialwissenschaftlern und Ingenieuren geraten sind. Trotz aller bisherigen Fortschritte speziell in der Synthese, wie auch in der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren bedarf es weiterer intensiver Untersuchungen, um die Blockcopolymere und deren erweiterten Architekturen noch besser zu verstehen und für weitere Anwendungsfelder zu akquirieren.



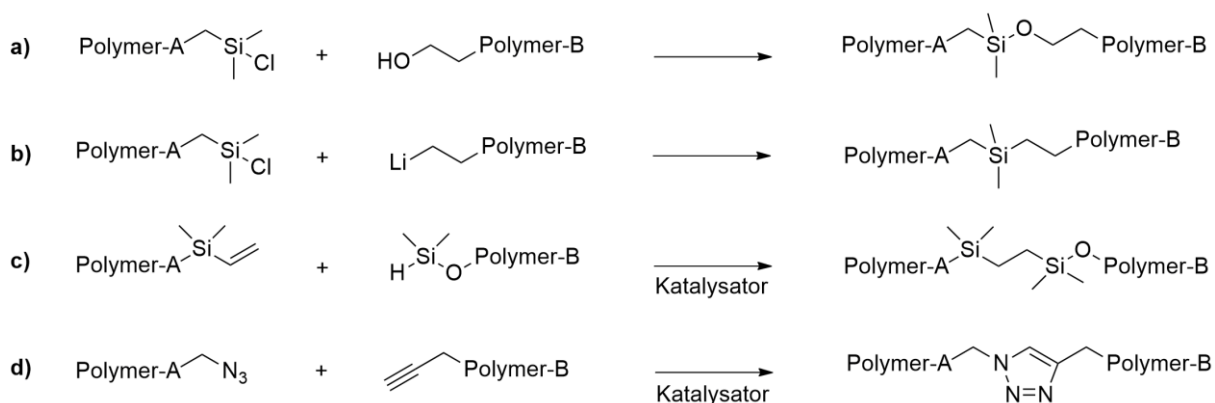
**Abbildung 7:** Zusammenfassung einiger ausgewählter, potentieller Anwendungsgebiete von Blockcopolymeren in der Nanotechnologie.

### 2.1.2. Synthese von Blockcopolymeren und Blockcopolymerarchitekturen

Im vorangegangenen Kapitel konnten die vielfältigen Potentiale von Blockcopolymeren für die unterschiedlichsten Anwendungssektoren aufgeführt werden. In diesem Abschnitt sollen die Vorgehensweisen und Methoden zur Synthese solcher Blockcopolymere und komplexeren Architekturen aufgezeigt werden. Grundsätzlich können klassische Blockcopolymere mit unterschiedlichen Segmenten A und B über zwei Methoden generiert werden. Zum einen über die direkte, sequentielle Synthese der Blocksegmente A und B, also dem aufeinander folgenden Aufbau. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass das Monomer A vollständig umgesetzt sein muss, ehe Monomer B zum Aufbau des zweiten Segments hinzugegeben werden kann. Dem gegenüber besteht die Möglichkeit, beide Blöcke getrennt voneinander zu synthetisieren und anschließend durch klassische organische Verknüpfungsreaktionen miteinander zu verbinden.<sup>[18, 41, 100-102]</sup> In Bezug auf die erste Realisierungsmöglichkeit von Blockcopolymeren existieren eine Reihe von Polymerisationsmethoden, die alle über lebende oder quasi-lebende Kettenenden verfügen. Dies bedeutet, dass die aktiven Kettenenden auch nach vollständigem Monomerumsatz stabil bleiben und nach erneuter Zugabe von Monomeren weiter propagieren. Voraussetzung hierfür ist, dass die in den Reaktionssystemen, speziell in den lebenden Polymerisationsmethoden, enthaltenen Monomere, Lösungsmittel, Katalysatoren oder Initiatoren keine Verunreinigungen enthalten dürfen, die zum Abbruch der aktiven Polymerketten oder zu Übertragungsreaktionen führen würden. Weiter müssen die lebenden Kettenenden genügend Reaktivität besitzen, neu zugegebenes Monomer anlagern zu können. Zu den lebenden Polymerisationsmethoden zählen neben der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP, *ring-opening metathesis polymerization*)<sup>[103, 104]</sup> und der metallkatalysierten Alken-Polymerisation<sup>[105, 106]</sup> vor allem die ionischen Polymerisationen, in Form der anionischen (vgl. Kapitel 2.2) und kationischen Polymerisation.<sup>[107, 108]</sup> Zu den quasi-lebenden Polymerisationsmethoden zählen die kontrolliert radikalischen Polymerisationen wie die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP, *atom transfer radical polymerization*, vgl. Kapitel 2.3)<sup>[109]</sup>, die Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs Polymerisation (RAFT, *reversible addition-fragmentation chain transfer*)<sup>[110, 111]</sup> und die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP, *nitroxide-mediated polymerization*)<sup>[112, 113]</sup>. Die hohe Anzahl an unterschiedlichen Polymerisationsmethoden ermöglicht, dass nahezu alle bekannten Monomere in entsprechende (Blockco-) Polymere umgewandelt werden können. Dabei sind neben der Verwendung nur einer einzelnen Polymerisationsvariante auch Kombinationen zwischen den verschiedenen Methoden denkbar, sodass Blockcopolymere erhalten werden können, deren Segmente normalerweise nur über zwei unterschiedliche Polymerisationsmethoden zugänglich sind.<sup>[114-118]</sup> Neben der Möglichkeit zur Generierung

„einfacher“ AB-Blockcopolymere eignen sich die lebenden und kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden auch zur Synthese von linearen Multiblockcopolymeren mit mindestens drei Blocksegmenten oder durch Verwendung multifunktionaler Initiatoren auch zur Herstellung komplexerer Architekturen. Darüber hinaus zeichnen sich die genannten Methoden dadurch aus, dass die hierüber erhaltenen Polymere über sehr enge, definierte Molekulargewichtsverteilungen verfügen. Diese Eigenschaften spielen bei der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in Lösung, aber auch in der Bulkphase eine besondere Rolle.<sup>[20, 119-121]</sup>

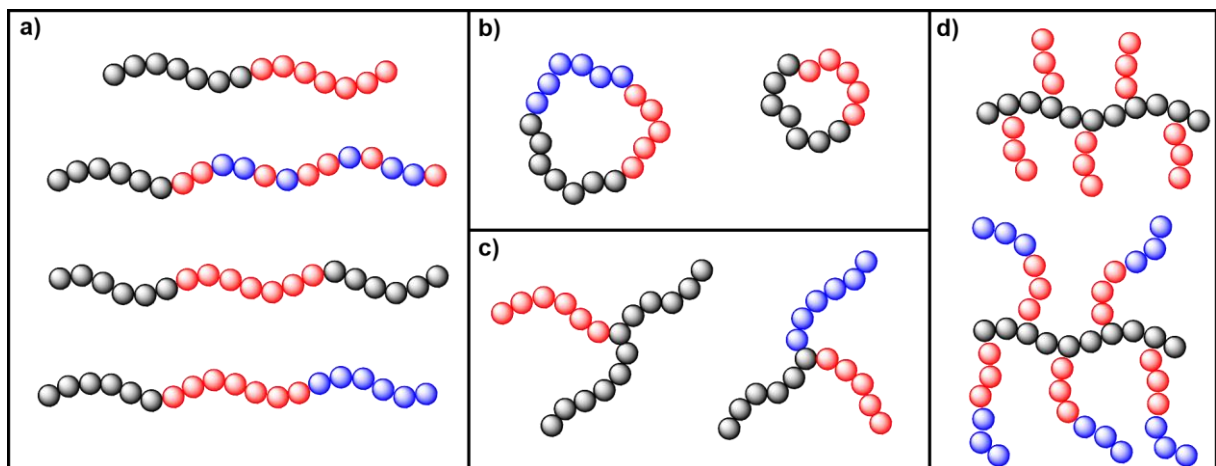
Wie bereits erwähnt, können Blockcopolymere auch über die Kopplung von zuvor polymerisierten und mit entsprechenden Endfunktionalitäten modifizierten Segmenten generiert werden. Solche Strategien sind immer dann gefragt, wenn eine sequentielle Polymerisation oder eine Kombination zweier Polymerisationsmethoden aufgrund einer gewünschten Blockreihenfolge oder Architektur nicht möglich sind. Genutzte Kopplungsstrategien verwenden bspw. wie in Schema 1 a) und b) vereinfacht gezeigt die Reaktionen zwischen Chlorsilan-endifunktionalisierten Polymeren mit entweder endständigen OH-Funktionalitäten des zweiten Polymers oder mit anionischlebenden Polymerketten. Eine weitere Möglichkeit stellt die in Schema 1 c) gezeigte Hydrosilylierungs-Reaktion zwischen einem vinyl- und einem Silan-endifunktionalisierten Polymer dar. Eine vierte mögliche Kopplungsstrategie ist die in Schema 1 d) gezeigte Azid-Alkin-HUISGEN-Cycloaddition, eine Variante der Click-Reaktion.<sup>[100, 102, 122-124]</sup>



**Schema 1:** Vereinfachte Darstellungen von möglichen Kopplungsreaktionen endfunktionalisierter Polymere zur Generierung von Blockcopolymeren: a) Reaktion von Chlorsilanen mit Alkoholfunktionen, b) Reaktion von Chlorsilanen mit Carbanionen, c) Hydrosilylierungs-Reaktion zwischen Vinyl-Gruppen und Silanen und d) Reaktion zwischen Aziden und Alkinen (Click-Reaktion).

Bedingt durch das enorme Potential der Blockcopolymere wurde neben der Implementierung von Polymerisationsmethoden frühzeitig mit der Suche nach neuen Herstellungswegen für Blockcopolymere begonnen. Darüber hinaus wurden geeignete Analyseverfahren evaluiert und

zudem neue Polymerarchitekturen über die unterschiedlichsten Strategien synthetisiert. Nicht nur einfache, lineare Multiblockcopolymere, sondern auch sternförmige, verzweigte, zyklische und weit komplexere Strukturen konnten in den letzten Jahrzehnten durch die unterschiedlichsten Polymerisationsmethoden synthetisiert werden. Dies gelang auch durch die Verwendung neuer Initiatoren oder bekannter Kopplungsstrategien.<sup>[18, 100, 125-127]</sup> Eine kleine Auswahl an einfachen und komplexeren Polymerarchitekturen ist zum besseren Verständnis in Abbildung 8 gezeigt. Durch die rasante Entwicklung immer neuerer, umweltschonenderer und skalierbarer Polymerisationsmethoden, modernerer Analyse- und Prozessverfahren und den daraus resultierenden, hochinteressanten Polymerarchitekturen konnten in der Polymerforschung enorme Fortschritte auch im Hinblick auf die Nanotechnologien gemacht werden. Allerdings bedarf es in Zukunft speziell auf dem Gebiet der komplexeren Blockcopolymerarchitekturen weiterer Anstrengungen, um die synthetischen Herausforderungen von schwer zugänglichen Polymeren zu überwinden. Die vielversprechenden Eigenschaften und das Verhalten dieser designten Polymere sowohl in Lösungen, wie auch in der Bulkphase müssen vertiefend evaluiert werden, um für potentielle Anwendungen bestmöglich verstanden zu sein.



**Abbildung 8:** Illustrierte Auswahl an Blockcopolymerarchitekturen: a) lineare Polymerdesigns: (von oben) klassisches AB Blockcopolymer, Blockcopolymer mit Segment A und einem statistischen Block aus B und C, ABA Triblockcopolymer und ABC Triblockterpolymer. b) Cyclische Polymerstrukturen: cyclisches ABC Triblockterpolymer (links) und cyclisches AB Blockcopolymer (rechts). c) Polymere Sterne aus zwei (links) und drei (rechts) unterschiedlichen Segmenten. d) Polymere mit lateral angebundenen Seitenketten aus Homo- und Blockcopolymeren.

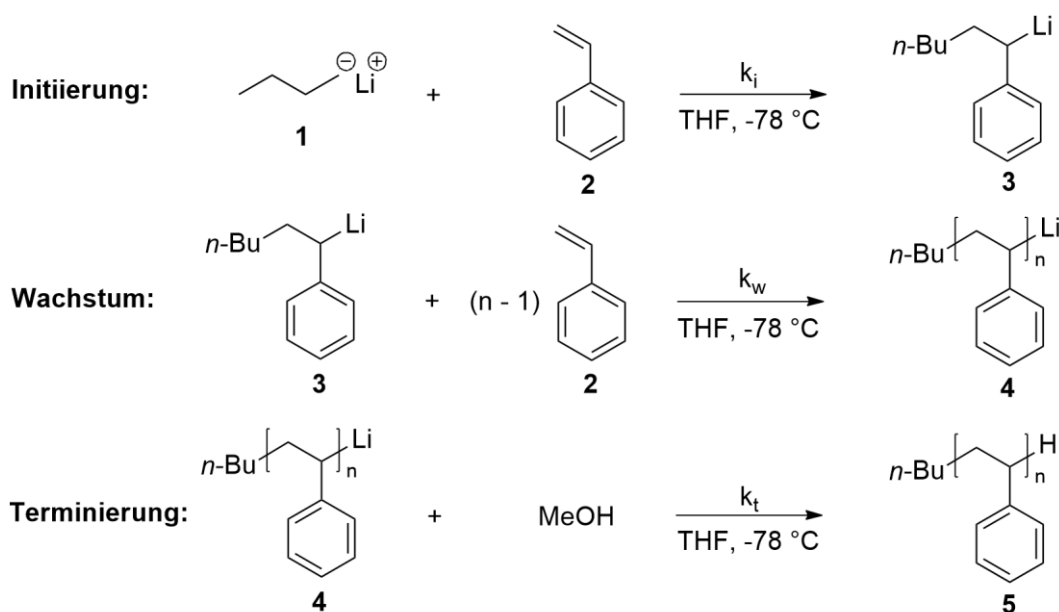


## 2.2. Grundlagen der anionischen Polymerisation

Die vielfältigen Anwendungen und die Synthesemöglichkeiten von Blockcopolymeren konnten im vorangegangenen Kapitel aufgezeigt werden. Hierbei wurde bereits auf die anionische Polymerisation als eine der wichtigsten Methoden nicht nur zur Generierung einfacher Blockcopolymere, sondern auch zur Synthese komplexerer Polymerarchitekturen verwiesen. Die zu den lebenden Kettenwachstumsreaktionen zählende anionische Polymerisation wurde erstmal 1956 von MICHAEL SZWARC durch die Polymerisation von Styrol in THF definiert. Auf ihn ist zudem der Begriff der „lebenden“ Polymere zurückzuführen.<sup>[128, 129]</sup> Allgemein zeichnet sich die Polymerisation durch den nukleophilen Angriff des anionischen Initiators oder Kettenendes an ein meist vinylnisches Monomer aus. Die lebenden Kettenenden stoßen sich durch gleichsinnige Coulombsche Kräfte voneinander ab, sodass bei idealen Reaktionsbedingungen keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen auftreten.<sup>[130, 131]</sup> Solche idealen Bedingungen bedeuten, dass Arbeiten unter striktem Ausschluss von Wasser und weiteren protischen Verunreinigungen, Sauerstoff und auch Kohlenstoffdioxid, die als Elektrophile fungieren können, unerlässlich sind. Werden diese Voraussetzungen erfüllt, können über die anionische Polymerisation wohldefinierte Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden, wobei auch weitere Parameter, wie das verwendete Lösungsmittel oder die Reaktionstemperatur eine mitunter wichtige Rolle spielen.<sup>[107, 132]</sup>

Abgesehen von der Art der Monomere können in der anionischen Polymerisation eine Reihe von metallorganischen Verbindungen als Initiatoren verwendet werden.<sup>[107, 131, 133]</sup> Alkylolithiumverbindungen wie *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) oder *sec*-BuLi zählen vor allem durch ihre sehr hohen Elektronegativitäten und Elektronenaffinitäten sowie starken Ionisationspotentialen zu den gängigsten und in unpolaren Lösungsmitteln kommerziell erhältlichen Initiatoren. Darüber hinaus sind auch bifunktionelle Initiatoren wie Kalium- oder Natriumnaphthalid weit verbreitet.<sup>[107]</sup> Die klassischen monofunktionalen Initiatoren reagieren im ersten Schritt der Polymerisation, dem Kettenstart, unter einem nukleophilen Angriff auf vorhandene Monomerbausteine schnell und vollständig ab, was eine enge Molekulargewichtsverteilung gewährleistet. Im weiteren Verlauf des Kettenwachstums lagern die aktiven Kettenenden weiteres Monomer an, bis dieses im Idealfall komplett verbraucht ist. Anders als bei der freien radikalischen Polymerisation können bei der anionischen Polymerisation vollständige Monomerumsätze bei gleichzeitiger Kontrolle erzielt werden. Verglichen zu anderen Polymerisationsmethoden ist die Auswahl an Monomeren aufgrund der Anforderungen beschränkt, wobei vor allem  $\alpha$ -Olefine mit elektronenziehenden Gruppen polymerisiert werden können, da diese die Elektronendichte der Vinylgruppe verringern und

den elektrophilen Charakter des  $\alpha$ -Kohlenstoffes erhöhen.<sup>[130, 131]</sup> Monomere mit beispielsweise aziden Protonen würden zum sofortigen Abbruch der Polymerisation oder zur Nebenreaktionen mit dem zugesetzten Initiator führen und müssen vor der Polymerisation chemisch geschützt werden.<sup>[107, 134, 135]</sup> Neben (substituierten) Dienen, Styrolen, (Meth-)Acrylaten und Vinylpyridinen können auch zyklische Monomere wie Carbosilane, Siloxane, Lactone oder Epoxide klassischerweise polymerisiert werden. Allerdings muss das nötige Initiatorsystem dem verwendeten Monomer angepasst werden.<sup>[107, 131]</sup> Nach vollständigem Umsatz des Monomers können dank des immer noch lebenden und somit aktiven Kettenendes Blockcopolymere oder andere Architekturen durch Zugabe eines zweiten Monomers generiert werden. Hierbei muss die richtige Reihenfolge der verwendeten Monomere beachtet werden, da die aktiven Kettenenden des ersten Segments eine ausreichende Reaktivität zur nukleophilen Reaktion mit dem zugesetzten zweiten Monomer aufweisen müssen. Das Monomer des ersten Blockes sollte hierfür einen größeren  $pK_a$ -Wert vorzeigen.<sup>[133, 136]</sup> Alternativ zur Blockcopolymersynthese kann das lebende Polymer durch Abbruchreagenzien terminiert werden, wodurch auch Endgruppen gezielt eingeführt werden können.<sup>[100, 107, 131]</sup> In Schema 2 sind die allgemeinen Reaktionsschritte der anionischen Polymerisation am Beispiel von Styrol in THF bei -78 °C mit *n*-BuLi als Initiator und Methanol (MeOH) als Abbruchreagenz gezeigt.



**Schema 2:** Initiierungs-, Wachstums- und Terminierungsreaktion der anionischen Polymerisation am Beispiel von Styrol (2) in THF bei -78 °C und *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, 1) als Initiator, sowie Methanol (MeOH) als Abbruchreagenz.

Allgemein verläuft die Initiierung in der Regel deutlich schneller ab als das eigentliche Kettenwachstum, sodass die Propagation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der

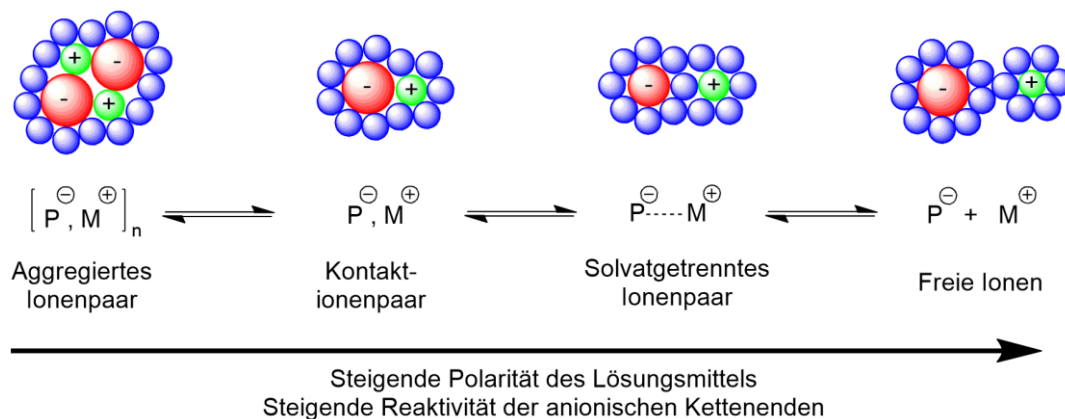
Polymerisation ist. Die Geschwindigkeitskonstante  $v_p$  der anionischen Polymerisation hängt somit nur von der Wachstum-Geschwindigkeitskonstanten  $k_w$  und der Monomerkonzentration ab, da im Idealfall die Konzentration der aktiven Carbanionen  $[P^*]$  unverändert bleibt.<sup>[131]</sup>

$$v_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_w \cdot [P^*] \cdot [M] \quad (1)$$

Unter der Annahme, dass keine Abbruch- oder Übertragungsreaktionen stattfinden und die Konzentration der Carbanionen  $[P^*]$  gleich der Konzentration an eingesetztem Initiator  $[I]$  ist, wird durch Integration der Zusammenhang nach Gleichung (2) erhalten. Im Idealfall würde durch Auftragung von  $\ln([M]_0/[M]_t)$  gegen die Zeit ein linearer Anstieg des Umsatzes bzw. des Polymerisationsgrades mit der Zeit ersichtlich werden.<sup>[137]</sup>

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_w \cdot [I] \cdot t \quad (2)$$

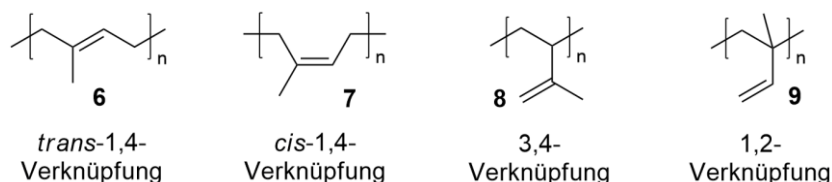
Die für die anionische Polymerisation verwendeten Lösungsmittel spielen für die Reaktivität der aktiven Kettenenden und somit auf die Geschwindigkeit der Polymerisation eine entscheidende Rolle. Dabei lässt sich allgemein sagen, dass mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels die Geschwindigkeit der Polymerisation steigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einer hohen Polarität die Solvatisierung der einzelnen Ionen verbessert und damit der Abstand zwischen Kettenende und Gegenion vergrößert wird, wodurch ein nukleophiler Angriff des anionischen Kettenendes vereinfacht wird.<sup>[138-141]</sup> Das nach FOUSS und WINSTEIN beschriebene Gleichgewicht zwischen den möglichen Ionenpaaren ist in Schema 3 vereinfacht dargestellt. In unpolaren Lösungsmitteln liegen die Ionenpaare hierbei meist aggregiert oder als Kontaktionenpaare vor, während in polaren Lösungsmitteln solvatgetrennte Ionenpaare oder gar freie Ionen möglich sind. Neben der Polarität wirkt sich auch die Konzentration und die Temperatur auf die Lage des Gleichgewichts und somit auf die Geschwindigkeit der Polymerisation aus.<sup>[102, 131, 142]</sup>



**Schema 3:** FOUSS-WINSTEIN-Gleichgewicht und der Einfluss des Lösungsmittels bzw. der Polarität auf die Reaktivität des anionischen Kettenendes.<sup>[141]</sup> In Anlehnung an Referenz [141] - Lösungsmittel (blau), Anion (rot) und Kation (grün).



Das Lösungsmittel in der anionischen Polymerisation hat darüber hinaus nicht nur Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch auf die Mikrostruktur von Polydienen, wie beispielsweise Polyisopren. In unpolaren Lösungsmitteln wird während der Polymerisation vorrangig die 1,4-Verknüpfung gegenüber den 1,2- und 3,4-Verknüpfungen gebildet (Abbildung 9). In polaren Lösungsmitteln hingegen tritt aufgrund der Solvatisierung durch die Lösungsmittelmolekülen eine Delokalisierung des Anions von  $\alpha$ -Kohlenstoff hin zum begünstigten  $\gamma$ -Kohlenstoff ein, wodurch der Anteil an 1,2- und 3,4-Verknüpfungen gefördert wird.<sup>[133]</sup> Folglich können im Falle von Isopren oder auch Butadien durch die Wahl des Lösungsmittels verschiedenen Strukturisomere mit unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften generiert werden. Die insgesamt vier möglichen Mikrostrukturen von Polyisopren sind in Abbildung 9 gezeigt.



**Abbildung 9:** Strukturisomere bzw. Verknüpfungsvarianten, welche durch die Wahl des Lösungsmittels während der Polymerisation von Isopren erhalten werden können.

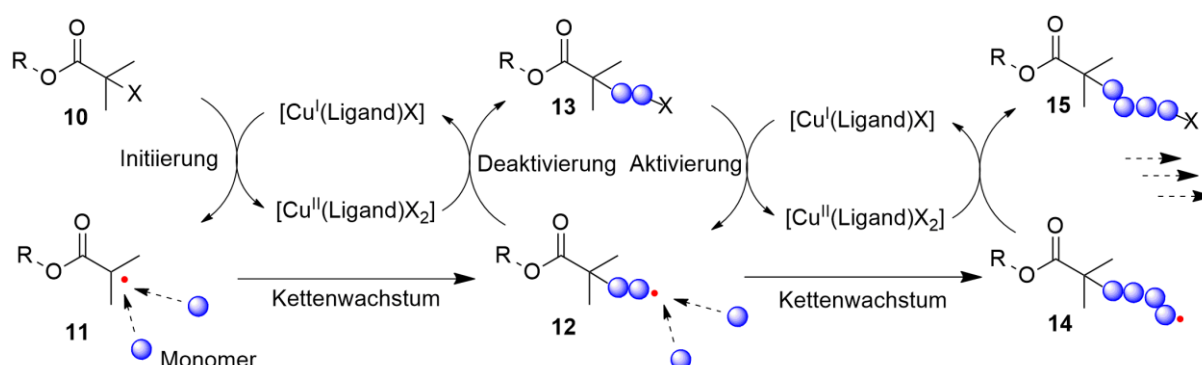
Bedingt durch den lebenden Charakter sei hier nochmals hervorgehoben, dass die anionische Polymerisation eine exzellente Methode zur Synthese auch komplexer Polymerarchitekturen darstellt. Dafür wurden in den vergangenen Jahrzehnten intensive Forschung betrieben, um die anionische Polymerisation mit all ihren Vorteilen für eine Vielzahl von Monomeren und Polymer-Designs zugänglich zu machen. Dazu zählen beispielsweise die Möglichkeit zur Polymerisation von Methacrylaten mit engen Molekulargewichtsverteilungen<sup>[143]</sup> oder auch die Einführung der Silacyclobutan-vermittelten Carbanionenpumpe, die es ermöglicht, die Reaktivität lebender Kettenenden signifikant zu erhöhen und dadurch weitere Monomeranlagerungen gewährleistet.<sup>[144, 145]</sup> Bezüglich dieser und weiterer Anstrengungen gerade in Bereichen der Aufreinigung, der Verwendung gewünschter Monomeren und Reagenzien, Strategien zur Polymerisation und vertiefenden kinetischen Untersuchungen sei hier allerdings auf die weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[102, 107, 131, 133, 146, 147]</sup>

### 2.3. Grundlagen der radikalischen Polymerisation unter Atomtransfer

Mit der Entdeckung der anionischen Polymerisation und der daraus resultierenden Möglichkeit zur Generierung von Blockcopolymeren wurden in den vergangenen Jahrzehnten eine Reihe weiterer, alternativer Polymerisationsmethoden entwickelt, um Nachteile der anionischen Polymerisation zu umgehen und Monomere zugänglich zu machen, die aus chemischen Gründen nicht in der anionischen Polymerisation verwendet werden können. Mitte der 90er Jahre konnten in diesem Zuge die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden, sog. quasi-lebende Polymerisationen, beschrieben werden.<sup>[148]</sup> Neben der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (NMP, *nitroxide-mediated polymerization*)<sup>[112, 113]</sup> und der Reversiblen Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs Polymerisation (RAFT, *reversible addition-fragmentation chain transfer*)<sup>[110, 111]</sup> zählt die radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP, *atom transfer radical polymerization*) zu den drei wichtigsten Vertretern. Aufgrund der Relevanz für die vorliegende Arbeit soll in diesem Abschnitt auf die Grundlagen der ATRP eingegangen werden.

Das Grundprinzip der ATRP liegt, wie auch bei der NMP, in einem wechselseitigen Vorhandensein sog. aktiver und „schlafender“ Polymere. Dabei liegt das Gleichgewicht der beiden Zustände stark auf der Seite der vorübergehend inaktiven Ketten. In diesem Zustand „ruht“ die Polymerisation, da das Kettenende nicht in der Lage ist, weiteres Monomer anzulagern. Durch die nur sehr geringe Zahl an aktiven Kettenenden wird die Wahrscheinlichkeit zu Abbruchreaktionen wie Rekombination oder Disproportionierung deutlich herabgesetzt. Dies führt zu einer besseren Reaktionskontrolle und ermöglicht die Generierung von Polymeren mit engen Molekulargewichtsverteilungen. Grundlegend gehört die ATRP zu den Kettenwachstumspolymerisationen und beruht auf Elektronentransferprozessen zwischen dem (polymeren) Kettenende und einem Übergangsmetallkatalysator  $[Mt^n(\text{Ligand})_m]$ . Der Komplex besteht dabei aus einem Übergangsmetall (Mt) in einer niedrigen Oxidationsstufe  $n$ , welches von Liganden der Anzahl  $m$  umgeben ist. Zum Start der ATRP induziert der Katalysator einen homolytischen Bindungsbruch einer Alkyl-Halogen-Bindung, die klassischerweise ein ATRP Initiator (Ini-X) aufweisen muss. Das Halogenradikal wird dadurch auf den Komplex durch Zunahme der Oxidationsstufe des Übergangsmetalls übertragen  $[Mt^{n+1}(\text{Ligand})_mX]$ , während am Initiator ein (aktives) Alkylradikal entsteht, welches zur Anlagerung von vorhandenem Monomer befähigt ist. Diese Propagation erfolgt so lange, bis der Übergangsmetallkomplex das Halogen zurück überträgt, wobei das halogenterminierte Kettenende folgend als „schlafend“ bezeichnet wird. Das Gleichgewicht dieser vorgelagerten Reaktion liegt wie bereits erwähnt stark auf der Seite der deaktivierten, halogenterminierten Kettenenden, wodurch die Konzentration an Radikalen

gering gehalten wird. Bis zu mittleren Umsätzen können Abbruchreaktionen weitestgehend unterdrückt und Polymere mit niedrigen Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Der Reaktionsverlauf von der Initiierung, über das Kettenwachstum und der Gleichgewichtsreaktion zwischen den aktiven und deaktivierten Ketten ist am Beispiel eines  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ligand})\text{X}]$ -Komplexes in Schema 4 illustriert. Der Kettenabbruch erfolgt entweder ungewollt durch Rekombinationen und Disproportionierungen oder bewusst durch vollständige Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der schlafenden Spezies. Letztere Vorgehensweise stellt gleichzeitig die essentielle Grundlage zur Bildung von Blockcopolymeren über die ATRP dar.<sup>[109, 149, 150]</sup>



**Schema 4:** Reaktionsverlauf der klassischen ATRP: Homolytische Bindungsspaltung am Initiator **10** mit Hilfe des Übergangsmetallkomplexes  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{Ligand})\text{X}]$  zur aktiven Spezies **11**, welche zur Propagation von Monomeren (blau) befähigt ist (**12**). Durch Rückübertragung des Halogens X von  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Ligand})\text{X}_2]$  auf **12** kommt es zum Stopp des Kettenwachstums und zur Bildung der schlafenden Spezies. Wechselseitige Aktivierung und Deaktivierung begünstigen die Herstellung definierter Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen.

Ähnlich wie bei der anionischen Polymerisation muss die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung der ATRP deutlich größer sein als die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion ( $k_i \gg k_w$ ). Ebenso muss der Initiator nicht nur schnell, sondern auch vollständig umgesetzt werden, um eine enge Molekulargewichtsverteilung gewährleisten zu können. Je nach Polymerisationssystem kommen bei der ATRP meist kommerziell erhältliche Benzylhalogenide,  $\alpha$ -Halogenester bzw. -ether oder  $\alpha$ -Halogenitrile als Initiatoren zum Einsatz. Dabei nehmen Substitutionsgrade, radikalstabilisierende Gruppen und die Wahl des Halogenatoms einen wesentlichen Einfluss auf die Initiierungsgeschwindigkeit.<sup>[150, 151]</sup> Die Übergangsmetallkomplexe bzw. Katalysatoren stellen mit die wichtigste Variable zur Einstellung des Gleichgewichtes der ATRP dar und sind darüber hinaus essentiell zum Gelingen einer jeder Polymerisation, da ohne sie der homolytische Bindungsbruch nicht möglich wäre. Die Komplexe bestehen mit den Liganden und den zentralen Metallhalogeniden aus zwei Komponenten, wobei es sich bei den Metallen meist um Kupfer, aber auch weitere Übergangsmetallelemente der 3d-Reihe (Cr, Fe, Ni), 4d-Reihe (Mo, Ru, Rh, Pd) und der

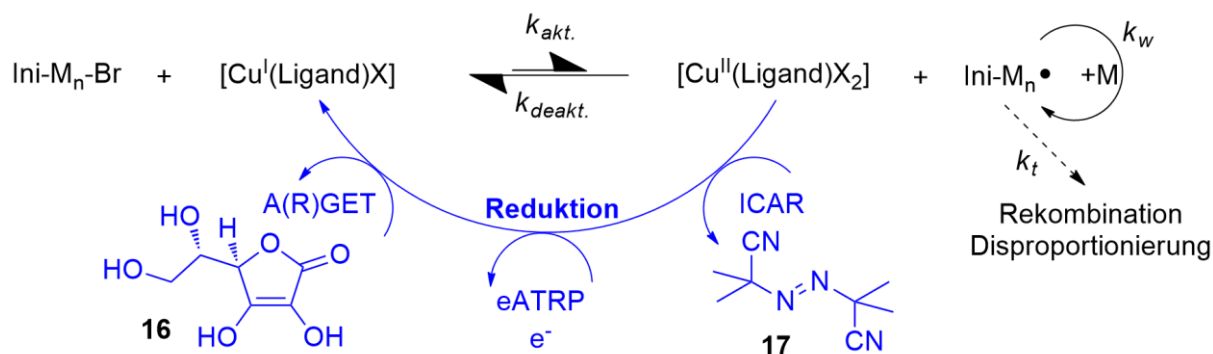
---

5d-Reihe (Re) handelt. Über die meist stickstoffhaltigen, multidentalen Liganden wird zum einen die Löslichkeit der Metallhalogenide gewährleistet aber auch die Aktivität des Katalysators beeinflusst. Die große Auswahl an möglichen Initiatoren und den Übergangsmetallkomplexen mit ihren enormen Variationsmöglichkeiten sind neben der Reaktionstemperatur und dem ebenfalls stark auf das Reaktionsgleichgewicht einflussnehmenden Lösungsmittel Stellschrauben, die es grundsätzlich ermöglichen, eine sehr große Anzahl an Monomeren zu polymerisieren. Auch wenn hier ein Vorteil der ATRP liegt, muss für jedes Monomer durch die Vielseitigkeit das passende System evaluiert werden. Nichtsdestotrotz liegt in der vielfältigen Auswahl an polymerisierbaren Monomeren einer der Vorteile der ATRP gegenüber anderen Polymerisationsmethoden. Die einfachsten, aber auch komplexeren und funktionalen (Meth-)Acrylate, (Meth-)Acrylamide, Vinylacetate, Vinylchloride und Styrole können über die ATRP mit engen Molekulargewichtsverteilungen und unterschiedlichsten Architekturen polymerisiert werden.<sup>[109, 150, 152]</sup> Darüber hinaus können Monomere mit funktionellen Gruppen wie Hydroxy-, Ester- oder Etherfunktionen im Vergleich zur anionischen Polymerisation mit dem passenden Reaktionssystem problemlos umgesetzt werden. Einzig bei komplexierenden Funktionalitäten wie Carbonsäuren oder stickstoffhaltige Monomeren müssen die Reaktionsbedingungen gezielt angepasst werden.<sup>[109, 150, 153]</sup> Zwar ist eine Polymerisation mit diesen Monomeren grundsätzlich möglich, die Entfernung der Metallkatalysator aus dem Polymerprodukt ist allerdings durch die komplexierenden Funktionalitäten erschwert.

Die Synthese von Blockcopolymeren erfolgt in der Regel nicht wie bei der anionischen Polymerisation durch sequentielle Zugaben von Monomeren nach zuvor vollständigem Verbrauch, da bei hohen Umsätzen die Gefahr von Abbruchreaktionen durch Rekombination oder Disproportionierung zweier aktiver Kettenenden wahrscheinlicher wird. Außerdem resultieren durch eine vorzeitige Zugabe von neuem Monomer keine definierten Blockcopolymere, vielmehr erfolgt die Bildung eines statistischen Übergangs. Folglich muss vor Zugabe des zweiten Monomers das unverbrauchte Monomer vollständig aus dem Reaktionssystem entfernt werden. Präparativ erfolgt die Abtrennung des unverbrauchten Monomers durch Ausfällung des halogenterminierten Polymers, welches nach Aufreinigung lagerfähig ist und für die Reaktion zu Blockcopolymeren in einem neuen Reaktionssystem als Makroinitiator dienen kann.<sup>[102, 109, 150, 154]</sup>

Auf Basis der hier beschriebenen klassischen ATRP konnten in den vergangenen Jahren modifizierte ATRP-Varianten hervorgebracht werden. Diese Methoden zeigen entweder gegenüber Verunreinigungen ein robusteres Verhalten oder die Mengen an nötigem Übergangsmetallkomplex können im Vergleich zur klassischen ATRP mit einem äquimolaren Einsatz im Bezug auf den zugesetzten Initiator um über das 100-fache reduziert werden.<sup>[109, 155]</sup>

Dazu zählen beispielsweise die in Schema 5 gezeigten *Activators (Re)Generated by Electron Transfer* (A(R)GET) ATRP<sup>[156]</sup>, *Initiators for Continuous Activator Regeneration* (ICAR) ATRP<sup>[157]</sup> und elektrochemisch kontrollierte ATRP (eATRP)<sup>[158]</sup>, wie auch die photoinduzierten ATRP<sup>[159]</sup> oder *Supplemental Activation Reduction Agent* (SARA) ATRP<sup>[160, 161]</sup>, wobei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen sei.<sup>[109, 149]</sup>



**Schema 5:** Illustration der klassischen ATRP (schwarz) und der ATRP-Varianten A(R)GET, eATRP und ICAR (blau), die den oxidierten Metallkomplex einmalig oder kontinuierlich, chemisch oder elektronisch reduzieren. Als Reduktionsmittel wird in der A(R)GET beispielsweise Ascorbinsäure (**16**) und in der ICAR Azobis(isobutyronitril) (AIBN) (**17**) verwendet.

Durch ihre Vielfältigkeit bietet die ATRP zusammengefasst eine hervorragende Möglichkeit, nicht nur einfache Homopolymere und Blockcopolymere herzustellen, sondern durch geschickte Verwendung multifunktionaler Initiatoren oder der Kombination mit anderen lebenden bzw. kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden auch komplexere Polymerarchitekturen herzustellen. Vor allem die geringere Anfälligkeit gegenüber Verunreinigungen und der daraus resultierenden einfacheren Handhabung gegenüber der anionischen Polymerisation macht sie trotz der nötigen Übergangsmetallkomplexe zu einer industriell relevanten Polymerisationsmethode, die auch in Zukunft von großer Bedeutung sein wird.

## 2.4. Blockcopolymere und Mikrophasenseparation

In den vorangegangenen Kapiteln konnten die Synthesemöglichkeiten von Blockcopolymeren und deren Potential in der Nanotechnologie aufgezeigt werden. Dabei wurde bereits auf die Ausbildung von Nanostrukturen in der Bulkphase von Blockcopolymeren durch die Mikrophasenseparation hingewiesen. In diesem Abschnitt wird auf die Theorie der Mikrophasenseparation näher eingegangen. Grundlage bildet die Betrachtung eines Zweikomponentensystems der Homopolymere A und B, welches je nach Lage der freien Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  phasensepariert oder als homogene Mischung vorliegt. Die freie Mischungsenthalpie hängt mit der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$ , der Temperatur  $T$  und der Mischungsentropie  $\Delta S_m$  zusammen, wobei bei negativem  $\Delta G_m$  aufgrund eines hohen entropischen Wertes eine homogene Mischung der Polymere vorliegt.<sup>[162, 163]</sup>

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3)$$

FLORY und HUGGINS entwickelten auf Basis der thermodynamischen Beziehung die nach ihnen benannte *Flory-Huggins-Theorie*, welche das Phasenverhalten von Polymermischungen beschreibt. Entscheidende Parameter sind hierbei der Polymerisationsgrad  $N$ , die Volumenanteile  $\phi_x$  der beiden Polymere und der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$ . Der dimensionslose Wechselwirkungsparameter beschreibt die Interaktionen zwischen den beiden Polymersegmenten A und B und wird wie folgt beschrieben.<sup>[74, 162]</sup>

$$\chi_{AB} = \frac{Z}{k_B T} \left[ \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right] \quad (4)$$

Die Wechselwirkungsenergie zwischen den Segmenten A und B wird hierbei durch  $\varepsilon_{AB}$  beschrieben, während  $\varepsilon_{AA}$  und  $\varepsilon_{BB}$  die Wechselwirkungsenergien unter den jeweils gleichen Segmenten definiert. Darüber hinaus haben die Zahl der nächsten Nachbarn  $Z$  und die *Boltzmann*-Konstante  $k_B$  Einfluss auf den Wechselwirkungsparameter. Bei einem positiven Wechselwirkungsparameter, was für die meisten Polymermischungen zutrifft, werden die Wechselwirkungen mit den eigenen Segmenten bevorzugt. Dies führt zu einer Entmischung des Polymersystems.<sup>[74]</sup> Für die Beschreibung der *Flory-Huggins-Theorie* wird der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$  zusammen mit den Volumenbrüchen  $\phi_x$  der Segmente A und B, sowie die Polymerisationsgrade  $N$  der Polymere A und B jeweils in Kontext der Mischungsenthalpie  $\Delta H_m$  und der Mischungsentropie  $\Delta S_m$  gesetzt.

$$\Delta H_m = RT \cdot \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B \quad (5)$$

$$\Delta S_m = -R \cdot \left[ \frac{\phi_A}{N_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \cdot \ln \phi_B \right] \quad (6)$$

Durch Kombination von Gleichung (5) und (6) analog zu Gleichung (4) wird die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_m$  gemäß Gleichung (7) nach der *Flory-Huggins*-Theorie erhalten, wobei nochmals deutlich wird, dass der Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$ , die Temperatur  $T$ , die Volumenanteile  $\phi_x$  und der Polymerisationsgrad  $N$  wichtige Größen zum Phasenverhalten von Polymeren darstellen.<sup>[74, 162, 164]</sup>

$$\Delta G_m = RT \cdot \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B + RT \left[ \frac{\phi_A}{N_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \cdot \ln \phi_B \right] \quad (7)$$

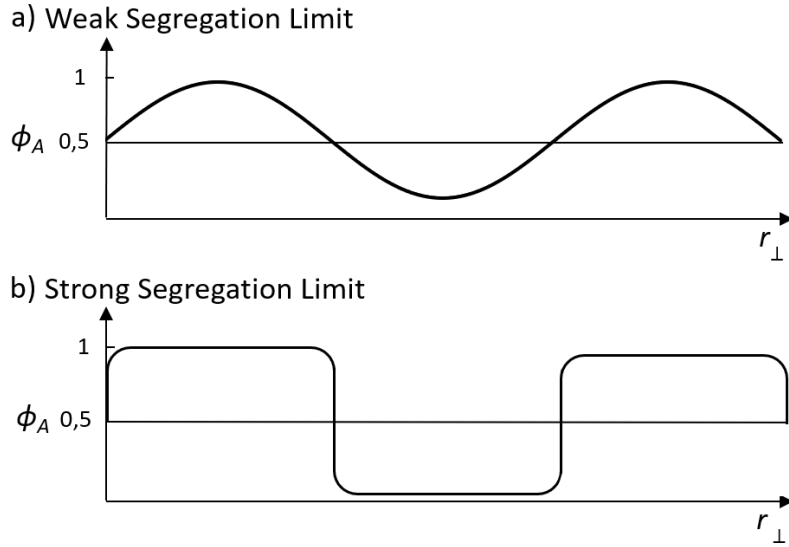
Analog lassen sich auf Basis der Theorie für die Phasenseparation von Homopolymeren auch AB-Blockcopolymere beschreiben. Aufgrund der kovalenten Bindung zwischen beiden Polymersegmenten, kommt es im Falle einer Unverträglichkeit allerdings nicht zu einer Makrophasenseparation, sondern zu einer Mikrophasenseparation. Je nach Kettenlängen der Polymere bilden sich Morphologien im Bereich von 10-100 nm aus, wodurch sich die Bedeutung für die Nanotechnologie begründet. Je nach Unverträglichkeit, Polymerisationsgrad und Volumenanteil der beiden Segmente können sich periodisch geordnete Lamellen, Zylinder oder Kugelmorphologien ausbilden, wobei auch komplexere, sog. Gyroid- oder andere Strukturen möglich sind (vgl. Abbildung 11).<sup>[23, 162, 164]</sup> Die Abhängigkeit zur Phasenseparation bzw die Unverträglichkeit kann durch Betrachtung des Produktes aus dem Wechselwirkungsparameter und des Polymerisationsgrades in drei Regime eingeteilt werden. Dabei gehen alle Beschreibungen zunächst von einer Polymermischung aus, die durch die kovalente Bindung der Segmente A und B gestört wird.<sup>[74, 162, 164, 165]</sup>

- *Weak Segregation Limit (WSL)*       $\chi_{AB}N < 10$
- *Strong Segregation Limit (SSL)*       $\chi_{AB}N > 100$
- *Intermediate Segregation Limit (ISL)*       $\chi_{AB}N \sim 50$

Für das *Weak Segregation Limit* Regime im Bereich von  $\chi_{AB}N < 10$  gilt, dass die Polymermischung in der Schmelze völlig ungeordnet vorliegt und die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten A und B nur sehr schwach ausgeprägt sind. Wird nun entweder die Temperatur verringert oder das Produkt aus  $\chi_{AB}$  und  $N$  nähert sich dem Wert 10 an, wird ein kritischer Punkt erreicht, an dem sich die enthalpischen und entropischen Werte nahezu ausgleichen. Der Übergang von einem ungeordneten in einen geordneten Zustand findet an diesem Punkt statt und wird in der Literatur unter dem Begriff der *Order-Disorder-Transition (ODT)* geführt. In diesem Bereich ist die Unverträglichkeit der Segmente gering, sodass nur eine schwache Entmischung mit einer breiten Phasengrenze erfolgt, was durch ein sinusförmiges Konzentrationsprofil beschrieben wird (Abbildung 10a).<sup>[164, 166]</sup> Für eine ausführliche



Beschreibung dieses Regimes sei hier vor allem auf Arbeiten von LEIBLER, sowie FREDRICKSON und HELFAND verwiesen.<sup>[167, 168]</sup>



**Abbildung 10:** Zusammensetzungsprofile des a) WSL (sinusförmig) und b) SSL (stufenförmig) Regimes mit  $\phi_A$  als Volumenanteil von Segment A und  $r$  als Streckenkoordinate in Anlehnung an Referenz [162].<sup>[162]</sup>

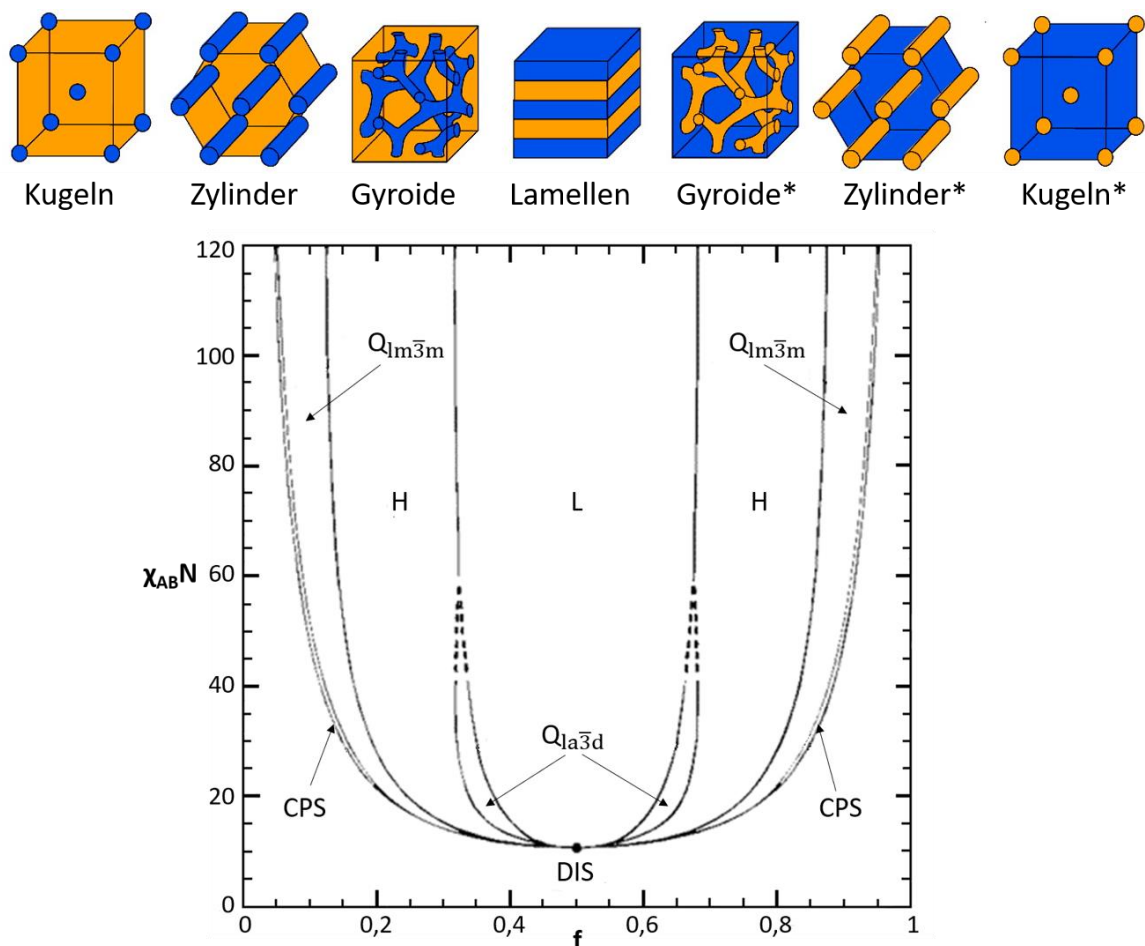
Dem *WSL* Regime gegenüber steht das *Strong Segregation Limit* Regime mit einem  $\chi_{AB}N$  von über 100 und dieses liegt anders als das *WSL* Regime weit entfernt von der *ODT*. Hier liegt eine relativ Große Unverträglichkeit der beiden Segmente vor, was sich in einer scharfen, lokalen Grenzfläche mit der Ausbildung von einheitlichen Domänen der Segmente A und B widerspiegelt (vgl. stufenförmiges Zusammensetzungsprofil in Abbildung 10b).<sup>[162, 164]</sup> Basierend auf vorherigen Arbeiten geben HELFAND und WASSERMANN auf Grundlage der *Self-Consistent-Field-Theorie* (*SCFT*) eine ausführliche Beschreibung dieses Regimes.<sup>[169-173]</sup> Diesem *Mean-Field*-Ansatz zugrundeliegend konnten die klassischen Kugel-, Zylinder- und Lamellenmorphologien in einem Phasendiagramm berechnet werden. SEMENOV vereinfachte diese numerische Theorie durch Verwendung einer asymptotischen Näherung von  $\chi_{AB}N \rightarrow \infty$ , indem er unter anderem annahm, dass die Ketten gestreckt vorliegen, was mit einem Entropieverlust einhergeht. Dabei ergibt sich aus den Arbeiten eine Abhängigkeit zwischen dem Domänenabstand bzw. der Periode  $d$  und  $\chi_{AB}N$  mit der Kuhnlänge  $\alpha$ .<sup>[174, 175]</sup>

$$d \sim \alpha \chi_{AB}^{1/6} N^{2/3}$$

Die Arbeiten von LEIBLER, FREDRICKSON, HELFAND, WASSERMANN und SEMENOV stellen somit die Grundlage für die theoretischen Betrachtungen der Phasenseparation von Blockcopolymeren dar und beschreiben die drei bis dahin gängigen Morphologien aus Lamellen, hexagonal gepackten Zylindern und kubisch innen-zentrierte Kugeldomänen. Mit der unabhängigen

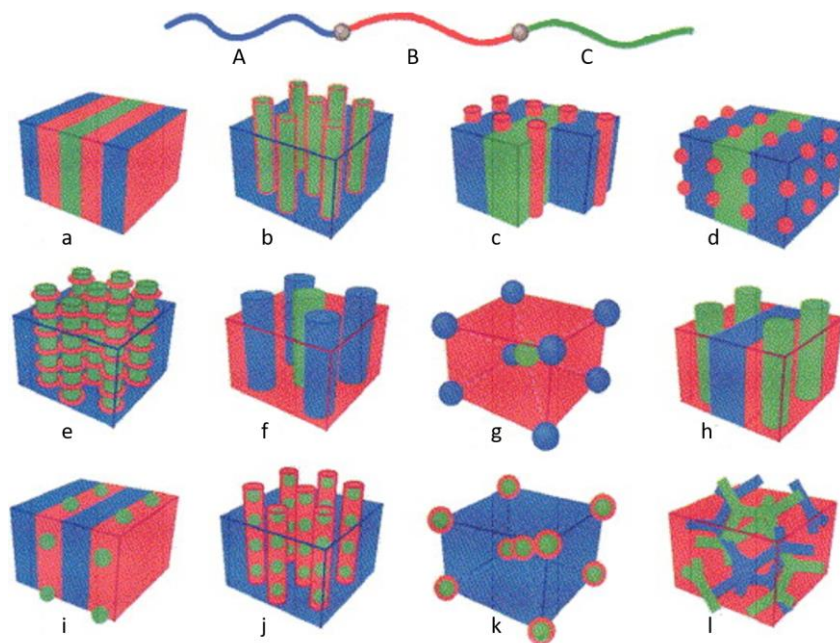


Entdeckung einer vierten, der sog. Gyroidmorphologie durch HAJDUK *et al.* und SCHULZ *et al.* mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuexperimenten (SAXS, *small-angle X-ray scattering*) an PS-*b*-PI<sup>[176]</sup> bzw. Kleinwinkel-Neutronenstreuexperimenten (SANS, *small-angle neutron scattering*) an PS-*b*-P2VP<sup>[177]</sup> Systemen mussten die Theorien zur Beschreibung der Mikrophasenseparation erweitert werden. MATSEN und BATES konnten 1996 auf Basis des WSL und SSL Regimes, sowie für eine mittlere Unverträglichkeit der Segmente (*Intermediate Segregation Limit*) eine erweiterte *Mean-Field*-Theorie und ein dazugehöriges, vollständiges Phasendiagramm über alle drei Regime vorstellen. Für vertiefende theoretische Hintergründe sei hier allerdings auf die Literatur verwiesen.<sup>[178]</sup> In Abbildung 11 sind die bereits mehrfach beschriebenen vier bekannten Gleichgewichtsmorphologien, sowie das dazugehörige, vollständige *Mean-Field*-Phasendiagramm gezeigt.



**Abbildung 11:** (oben) Illustrierte Bulkmorphologien von AB-Blockcopolymeren, welche durch die Mikrophasenseparation je nach Volumenanteil ( $f$ ) erhalten werden können.<sup>[179]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [179]. Copyright © 2010, American Chemical Society. (unten) Mean-Field-(SCFT)-Phasendiagramm für symmetrische AB-Blockcopolymere bis  $\chi_{AB}N = 120$ . Die Zugehörigkeit der verschiedenen Phasen bedeuten: L (Lamelle), H (hexagonal gepackte Zylinder),  $Q_{1a\bar{3}d}$  (Doppel-Gyroide-Struktur),  $Q_{1m\bar{3}m}$  (bcc, kubisch innenzentrierte Kugeln), CPS (*close-packed spheres*, dicht gepackte Kugeln, metastabil), DIS (*disordered*, ungeordnet).<sup>[178]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [178]. Copyright © 1996, American Chemical Society.

Neben den klassischen AB-Blockcopolymeren mit zwei Segmenten können für die unterschiedlichsten Polymerarchitekturen und einer variierenden Zahl von Segmenten die verschiedensten Morphologien erhalten werden. Die Komplexität dieser Strukturen nimmt allerdings mit jedem hinzugefügten Segment enorm zu. Verglichen zu den Morphologien der beschriebenen AB-Blockcopolymeren (vgl. Abbildung 11) sind beispielsweise durch die Addition eines dritten Segmentes C bereits mehr als 30 mögliche, teils komplexe Morphologien denkbar, wobei einige dieser Strukturen in Abbildung 12 schematisch dargestellt sind. Dabei hängen die möglichen Morphologien der ABC-Triblockterpolymere ähnlich wie bei den Zweikomponentensystemen von den Volumenanteilen der Segmente und den *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$  und  $\chi_{AC}$ , aber auch von der Reihenfolge der Segmente A, B und C ab.<sup>[21, 74, 180, 181]</sup>



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung eines ABC-Triblockterpolymers und 12 mögliche, illustrierte Bulkmorphologien.<sup>[21]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [21]. Copyright © 2005, Elsevier Ltd.

Experimentell sind besonders die klassischen Triblockterpolymere basierend auf Polystyrol, Polybutadien und Polymethylmethacrylat (SBM), auf Polystyrol, Poly(ethylen-co-butylen) und Polymethylmethacrylat (SEBM), auf Polystyrol, Polybutadien und Poly(2-vinylpyridin) und auf Polystyrol, Poly(2-vinylpyridin) und Poly(*tert*-butylmethacrylat) vor allem von STADLER, KRAUSCH und ABETZ untersucht worden.<sup>[180, 182-188]</sup> Die theoretischen Beschreibungen und Vorhersagen der Phasenseparation von ABC-Triblockterpolymeren sind aufgrund der zusätzlichen Variablen, der großen Vielfalt und möglichen Morphologien deutlich komplexer und weit weniger betrachtet. Für vertiefende Hintergründe sei dazu auf die weiterführende

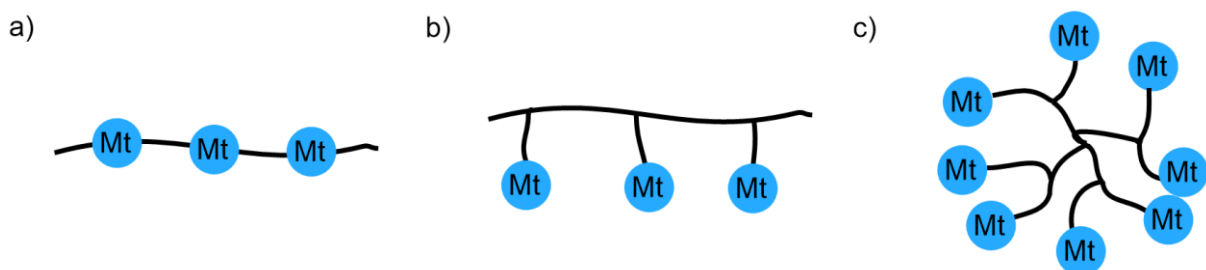
---

Literatur verwiesen.<sup>[21, 181, 189-192]</sup> Auch wenn im Falle der Triblockterpolymere das Verständnis zur Mikrophasenseparation noch nicht so ausgeprägt ist wie bei den einfacheren AB-Blockcopolymeren, bieten die Morphologien gerade durch ihre auch komplexen Strukturen das Potential, als Ausgangsmaterial für Anwendungen über die *Bottom-Up*-Strategie dienen zu können.

## 2.5. Metallhaltige Polymere – die Kombination anorganisch-organischer Materialien

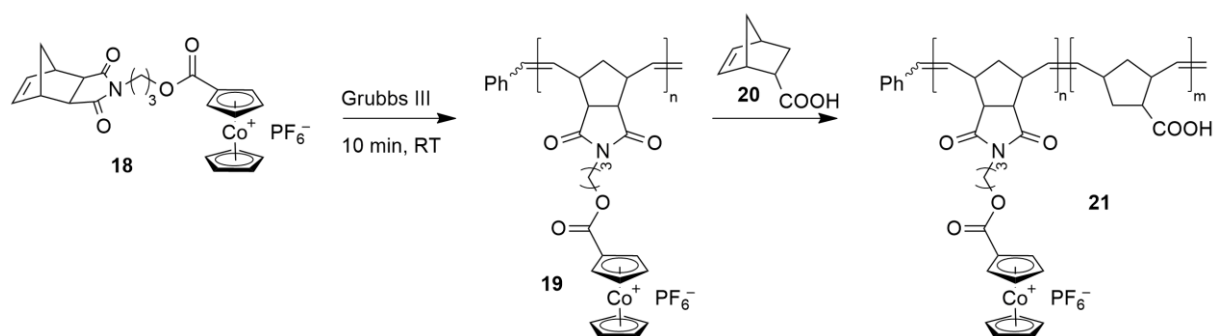
### 2.5.1. Die Vielfalt der Metallopolymere

Wie bereits im Kapitel 2.1 der Blockcopolymere aufgeführt, können durch die Kombination von klassisch organischen Polymeren mit anorganischen Elementen wie beispielsweise Silizium Ausgangsmaterialien für keramische Werkstoffe generiert werden. Die angesprochenen, siliziumhaltigen Polymerarchitekturen bestehen dabei meist aus Polysilanen, Polycarbosilanen, Polysiloxanen, Polysilazanen oder Polysilylcarbodiimiden und dienen vorwiegend als Präkursor zur Herstellung von Keramiken.<sup>[193, 194]</sup> Im Vergleich zu den siliziumbasierten Polymeren bietet die Verknüpfung von organischen Polymeren mit Metallen durch deren weitreichenden Eigenschaften ein enormes Potential zur Generierung vielfältiger, funktionaler Materialien. Diese sogenannten Metallopolymere mit ihren teils katalytischen, photophysikalischen, halbleitenden, präkeramischen oder redoxresponsiven Eigenschaften standen aus diesem Grund in den letzten Jahrzehnten bereits intensiv im wissenschaftlichen Fokus, um als Ausgangsmaterial für potentielle Anwendungen in der Katalyse, Medizin, Sensorik, Umwelt- oder Energiewirtschaft fungieren zu können.<sup>[195-201]</sup> Die verwendeten Metalle können dafür entweder nachträglich über koordinative Stellen an das Polymer angebunden werden oder bereits während der Polymerisation innerhalb der Monomere enthalten sein. Dabei werden die Metallopolymere grundsätzlich in zwei Klassen geteilt, in denen die Metalle entweder als integraler Bestandteil der Hauptkette vorliegen oder lateral an das Rückgrat angebunden sind. Zusätzlich wird zwischen linearen und stark verzweigten, dendritischen Polymeren unterschieden, wie in Abbildung 13 schematisch illustriert ist. Darüber hinaus können Metallopolymere bezüglich der Metallbindung klassifiziert werden, wobei zwischen reversibel (dynamisch) und irreversibel (statisch) gebundenen Metallen unterschieden wird.<sup>[38, 201]</sup> Für die große Klasse der dynamisch-metallhaltigen Polymere, in denen die Metalle über nicht-kovalente Koordinationen im Polymer gebunden sind, wird in dieser Arbeit nicht näher eingegangen, weshalb auf die weiterführende Literatur verwiesen sei.<sup>[201-204]</sup>



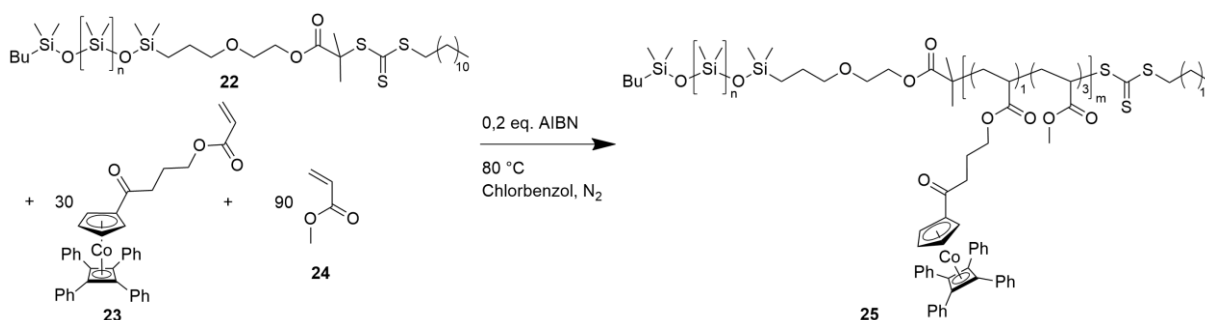
**Abbildung 13:** Illustrierte Darstellung möglicher Metallopolymersstrukturen: a) Metall als integraler Bestandteil der linearen Hauptkette, b) Metall als lateraler Bestandteil des linearen Rückgrats und c) Metall als Bestandteil einer verzweigten, dendritischen Struktur.

In den vergangenen Jahrzehnten konnten ein Großteil der Hauptgruppenmetalle (p-Block), Übergangsmetalle (d-Block), sowie die Lanthanoide und Actinoide (f-Block) in polymere Strukturen integriert werden, wobei die Übergangsmetalle die Mehrheit an dargestellten Metallopolymere beschreiben.<sup>[38, 205]</sup> Auch wenn es unterschiedlichste beschriebene Beispiele gibt, handelt es sich bei den Metallopolymere, die auch für die Synthese von Blockcopolymeren geeignet sind, meist um sog. Metallocene.<sup>[206]</sup> Da im Zuge dieser Arbeit der Fokus auf linearen Polymeren auf Basis von Metallocenen und vor allem auf Ferrocenen (Fc) liegt, sei für weitere metallbasierte Polymere auf Übersichtsartikel verwiesen, die sich mit der Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Metallopolymere im Allgemeinen, aber auch durch vertiefende Literatur zu Hydrogelen oder dendritischen Metallopolymere befassen.<sup>[38, 201, 207-213]</sup> Bei den Verbindungen der Metallocene befindet sich das Metallzentrum zwischen zwei zyklischen Kohlenwasserstoff-Liganden. Bei den Liganden handelt es sich meist Cyclopentadienylringe, die über elektrophile aromatische Substitutionen derivatisiert und in entsprechende monomere Verbindungen überführt werden können. Folglich konnten in den vergangenen Jahrzehnten polymerisierbare Metallocene generiert werden, die über lebende und (kontrolliert) radikalische Polymerisationen umsetzbar sind. Vorrangig wurden hier Monomere auf Basis von Ferrocen hergestellt und in entsprechende Polymerarchitekturen überführt. Den Fc-haltigen Polymeren wird sich aufgrund der Bedeutung in den beiden anschließenden Kapiteln gesondert gewidmet. Allerdings konnten neben diesen Polymeren auch eine Reihe weiterer Metallocene in Monomere überführt und polymerisiert werden, wozu bspw. Cobaltocen- bzw. geladene Cobaltoceniumpolymere zählen. So konnten von REN *et al.* wasserlösliche, geladene Polymere auf Basis von Cobaltocenium über die freie radikalische Polymerisation zugänglich gemacht und mittels Ionenaustausch die Polarität des erhaltenen Materials deutlich herabgesetzt werden.<sup>[214]</sup> Homo- und Blockcopolymere mit geladenen Cobaltoceniumeinheiten konnten ebenfalls über die ringöffnende Metathese-Polymerisation erhalten werden. Die Synthese eines entsprechenden Blockcopolymers ist in Schema 6 exemplarisch gezeigt.<sup>[215, 216]</sup>



**Schema 6:** Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) des cobaltoceniumbasierten Monomers **18** zunächst zum Homopolymer **19** und anschließender Blockcopolymerisation mit *cis*-5-Norbornen-*exo*-2-carboxylsäure **20**, gemäß Referenz [216].<sup>[216]</sup>

Die Forschungsgruppe um RAGOGNA konnte auf Basis einer mehrstufigen Synthese neutrale cobaltocenhaltige (Meth-)Acrylate entwickeln und diese über die freie radikalische oder die kontrolliert radikalische RAFT Polymerisationen in Homo- und auch Blockcopolymere überführen.<sup>[217-219]</sup> In Schema 7 ist die Copolymerisation des cobaltocenbasierten Acrylats **23** mit Methylacrylat **24** und des zuvor synthetisierten Polydimethylsiloxan-basierten (PDMS) RAFT-Makroinitiators **22** gezeigt.<sup>[219]</sup>

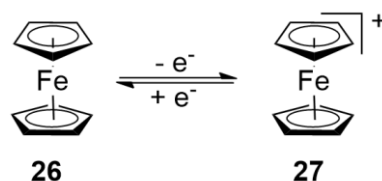


**Schema 7:** Reaktionsschema der Copolymerisation des cobaltocenbasierten Acrylats (CpCoCb) **23** mit Methylacrylat (MA) **24** und des Polydimethylsiloxan-basierten (PDMS) RAFT-Makroinitiators **22** zum Blockcopolymer PDMS-*b*-(PolyCpCoCb-*co*-PMA) **25**, gemäß Referenz [219].<sup>[219]</sup>

Darüber hinaus gelang die Polymerisation für eine Reihe weiterer Co-haltiger Monomere, wie auch für Metallocene auf Basis von Ruthenium oder Nickel. Weiter konnten erste Anwendungsmöglichkeiten beschrieben werden, wobei es sich meist um sog. verbrückte Metallocenophane handelt, die bis auf ihre Fc-basierten Verwandten weit weniger untersucht worden sind.<sup>[220-224]</sup> Grundsätzliches Problem, nicht nur bei den Co-haltigen Polymeren, sind die mitunter schwere und synthetisch aufwändige Zugänglichkeit der monomeren Verbindungen, deren Reaktivität, aber auch die Löslichkeit der letztendlich gewünschten Polymere gerade bei hohen Polymerisationsgraden. Auch wenn die bisher angesprochenen Polymetallocene auf Basis von Cobalt, Nickel und Ruthenium erste Beispiele darstellen, um als potentielle redoxaktive Materialien oder nach thermischer Umwandlung als magnetische Keramiken Verwendung zu finden, sind speziell Polymerarchitekturen wie bspw. Blockcopolymere fast nicht beschrieben. Demgegenüber stehen die Fc-basierten Polymere, die in den vergangenen Jahrzehnten bereits intensiv von verschiedensten Forschungsgruppen untersucht wurden.

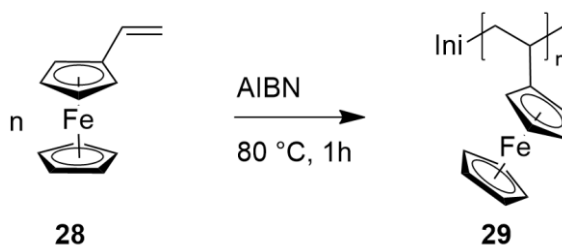
Mit der Entdeckung Mitte des 20. Jahrhunderts revolutionierte das Ferrocen die Metallorganische Chemie und bietet heute die Grundlage vieler Anwendungen im Bereich der enantioselektiven und asymmetrischen Katalyse, Medizin, als Redox- und Batteriematerialien, in der Sensorik, sowie in optischen Anwendungen.<sup>[225-230]</sup> Die immense Popularität von Ferrocen

zeigt sich auch in den bisher über 18900 Publikationen (*Web of Science* zum Suchbegriff: *Ferrocene* am 28.01.2019). Dies begründet sich durch nahezu einzigartige Eigenschaften wie der hohen luft- und thermischen Stabilität bis zu 400 °C, der sehr hohen Reaktivität und der milden und gleichzeitig reversiblen Oxidation von Ferrocen **26** zum Ferrocenium-Ion **27** von etwa +0,4 V (gegen eine Kalomelektrode kalibriert), die in Schema 8 illustriert ist.<sup>[225]</sup> Weiterer Vorteil liegt in der kostengünstigen Herstellung von Ferrocen und einer Reihe von Derivaten, die darüber hinaus kommerziell erhältlich sind.



**Schema 8:** Illustrierte reversible Redoxreaktion zwischen Ferrocen **26** und des dazugehörigen Ferrocenium-Ions **27**.

Im Bereich der Makromolekularen Chemie konnten bereits 1955 erste Polymere mit lateral angebundenen Ferroceneinheiten über radikalische Polymerisationen synthetisiert werden. Dabei handelte es sich um Polyvinylferrocen **29**, dessen Polymerisation ausgehend von Vinylferrocen **28** in Schema 9 gezeigt ist.<sup>[231]</sup>



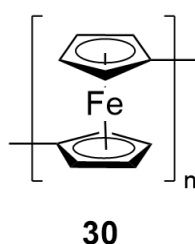
**Schema 9:** Polymerisation von Vinylferrocen **28** mittels radikalischer Polymerisation zu Polyvinylferrocen **29** nach ARIMOTO und HAVEN.<sup>[231]</sup>

Mitte der 70er Jahre folgten Arbeiten von PITTMAN basierend auf radikalischen Polymerisationen und Polykondensationen von Fc-haltigen Monomere, wobei die erhaltenen Polymere erstmals ausführlich charakterisiert wurden.<sup>[232-238]</sup> Darauf aufbauend konnten in den vergangenen Jahrzehnten eine ganze Reihe weiterer Monomere auf Basis von Ferrocen, sowie die daraus folgenden Polymere generiert werden. In den beiden anschließenden Abschnitten wird eine Übersicht über die Entwicklung Fc-basierter Polymere mit dem Fokus auf linearen Polymerarchitekturen gegeben. Dabei wird zwischen Ferrocenen in der Hauptkette und an das Backbone lateral gebundenen Ferrocenen unterschieden.



### 2.5.2. Polymere mit Ferrocenen in der Hauptkette

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben konnten Mitte des 20. Jahrhunderts erste Polymere auf Basis von Ferrocen synthetisiert werden. Dabei zählt Polyferrocenylen **30** (Abbildung 14) zu dem vom Strukturausschnitt einfachsten Polymer, wobei das Ferrocen gleichzeitig integraler Bestandteil der Hauptkette ist. Erstmals konnte KORSHAK *et al.* 1960 Polyferrocenylen mit Molekulargewichten bis  $7 \text{ kg mol}^{-1}$  mittels radikalischer Polymerisation synthetisieren, wobei ähnlich wie bei späteren Polymerisationsversuchen über ULLMANN-Kupplungen, Kondensationsreaktionen oder auch oxidativer Kupplungsstrategien von dilithiierten Ferrocenen nur niedermolekulare und teils unlösliche Polymere mit strukturellen Fehlstellungen erhalten werden konnten.<sup>[211, 239, 240]</sup>



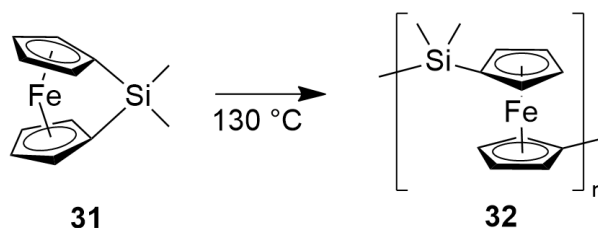
**Abbildung 14:** Strukturformel von Polyferrocenylen **30**, welches erstmals 1960 über radikalische Polymerisation beschrieben werden konnte.

In den darauf folgenden Jahren konnten enorme Fortschritte in der Synthese von Polymeren mit Ferrocen als Bestandteil der Hauptkette durch Verwendung unterschiedlichster Polymerisationsmethoden errungen werden. Dabei wurden gezielt zwischen jeder Ferroceneinheit weitere Kohlenstoff- oder andere Heteroatome eingebaut, um zum einen die Löslichkeit zu verbessern und die Polymerisationsgrade zu steigern oder zum anderen neue Eigenschaften zu generieren.<sup>[211, 241, 242]</sup>

Ein Meilenstein auf dem Gebiet der Metallopolymere im allgemeinen und für die Fc-basierten Polymere im speziellen konnte 1992 von der Arbeitsgruppe um MANNERS mit der Entdeckung der thermischen, ringöffnenden Polymerisation (ROP) von 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS) **31** zu Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan) (PFS) **32** gelegt werden (Schema 10).<sup>[243, 244]</sup> Neben den beiden Methylgruppen am Siliziumatom kann das allgemein bezeichnete [1]Silaferrocenophan auch mit weiteren Alkylketten oder aromatischen Gruppen modifiziert werden.<sup>[245]</sup> Der Vorteil der ROP gegenüber zuvor verwendeten Kondensationsreaktionen liegt im Prinzip des Kettenwachstumsprozesses, wodurch schon bei bereits geringen Umsätzen hohe Polymerisationsgrade erreicht werden konnten. Darüber hinaus wird die ROP durch die verkippte Ausrichtung der beiden Cyclopentadienylnringe um  $20,8^\circ$  und der folglich vorliegenden Ringspannung des verbrückten Ferrocensystems von etwa  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch

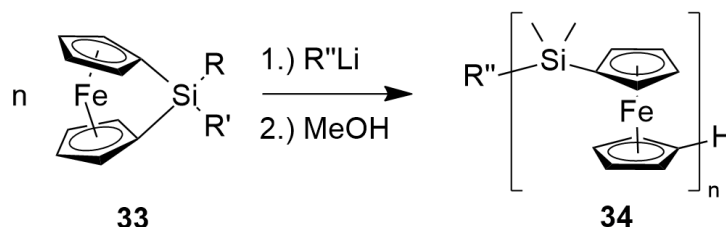


begünstigt, da im Polymer selbst die beiden Ringliganden die energetisch bevorzugte parallele Ausrichtung einnehmen.<sup>[245, 246]</sup>



**Schema 10:** Reaktionsschema zu der von der Arbeitsgruppe um MANNERS entdeckten thermischen, ringöffnenden Polymerisation von 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS) **31** bei 130 °C zu Poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophan) (PFS) **32**.

Neben der thermischen ROP von [1]Silaferrocenophanen mit den unterschiedlichsten Substituenten konnte 1995 auch die übergangsmetallkatalysierte ROP von [1]Silaferrocenophanen beschrieben werden.<sup>[247, 248]</sup> Nochmals von erheblicher Bedeutung war Mitte der 90er Jahre die Entwicklung der lebenden anionischen Polymerisation von hochreinen [1]Silaferrocenophanen, da es diese Methode erlaubt, hochmolekulare Polymer mit engen Molekulargewichtsverteilungen ( $\mathcal{D} < 1,2$ ) herzustellen und darüber hinaus erweiterte Polymerarchitekturen zu generieren.<sup>[249-251]</sup> Mechanistisch reagiert ein zugesetzter Initiator (z.B. *n*-Butyllithium) durch einen nukleophilen Angriff am Siliziumatom des [1]Silaferrocenophans unter Ringöffnung, wodurch das Anion an den endständigen Cyclopentadienylring lokalisiert wird. Das Kettenwachstum erfolgt schließlich analog durch erneuten nukleophilen Angriff auf weiter vorliegendes Monomer. Wie in Schema 11 gezeigt, können bei der anionischen Polymerisation ähnlich wie bei der thermischen ROP die Substituenten variiert werden, wobei aufgrund der anionischen Bedingungen weniger Gruppen toleriert werden.<sup>[245]</sup>



**Schema 11:** Anionische Polymerisation von [1]Silaferrocenophan-Derivaten **33** (z.B. R = R' = Methyl; R, R' = Methyl, Ethyl; Methyl, Phenyl; Methyl, *iso*-Propyl) mittels variierender Initiatoren (R'' = Ferrocen, Phenyl oder *n*-Butyl) zu definierten Poly[1]silaferrocenophanen **34**.

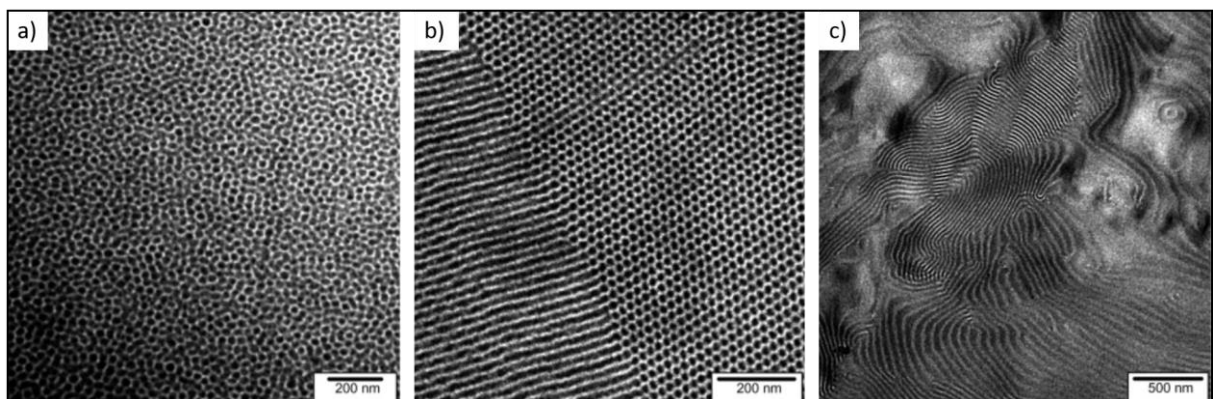
Je nachdem welche Substituenten am Siliziumatom geknüpft sind können die entsprechenden Polymere als kristalline oder amorphe Materialien vorliegen. Bei längeren Alkylketten (z.B.

*n*-Hexyl) oder bei unsymmetrischer Substitution weist das Bulkmaterial meist einen amorphen Charakter auf.<sup>[245]</sup> Mit der Entwicklung der anionischen Ringöffnungspolymerisation von [1]Silaferrocenophanen konnte die etablierte Methode zur Bildung von Blockcopolymeren auf diese Klasse von Monomeren erweitert werden, sodass bereits kurz nach den ersten Veröffentlichungen von Homopolymerisationen erste Berichte über Blockcopolymere erschienen sind.<sup>[249, 252]</sup> Darauf folgend konnten eine ganze Reihe weiterer, linearer PFS-basierter Polymerarchitekturen, vorrangig Blockcopolymere, mit den unterschiedlichsten Segmenten generiert werden. So konnte PFS bspw. in Blockcopolymere mit PS<sup>[252, 253]</sup>, PI<sup>[254]</sup>, P2VP<sup>[255]</sup>, Polydimethylsiloxan (PDMS)<sup>[256]</sup>, Polymethylvinylsiloxan (PMVS)<sup>[257]</sup>, Polyethylenoxid (PEO)<sup>[258]</sup>, sowie den unterschiedlichst substituierten Methacrylaten<sup>[145, 259, 260]</sup> überführt werden.

Durch die gute Fähigkeit zur (Blockco)Polymerisation der [1]Silaferrocenophane, sowie der intensiven Charakterisierung der Polymere, haben sich die Poly[1]silaferrocenophane zu einer der wichtigsten Klasse an Metallopolymeren entwickelt, die auch gleichzeitig eine Plattform für eine Reihe von Anwendungsmöglichkeiten bietet, worauf in den folgenden, ausgewählten Beispielen eingegangen wird.<sup>[245, 261, 262]</sup>

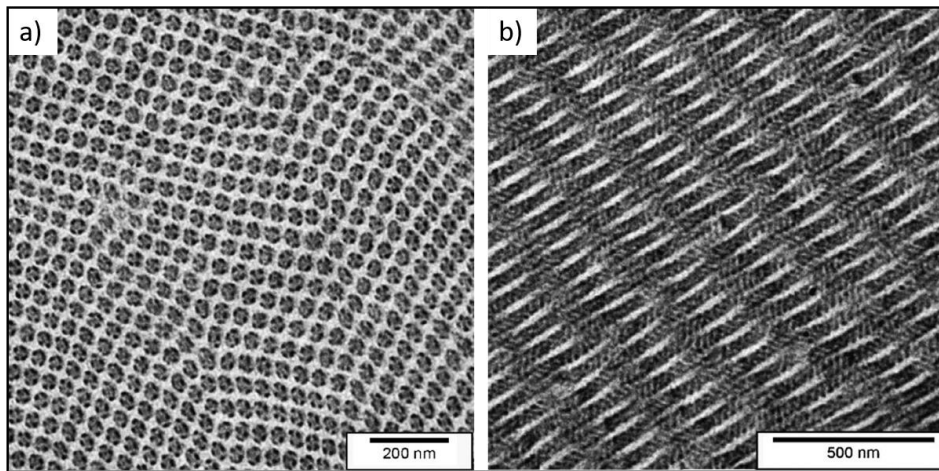
Wie bereits einleitend im Kapitel der Metallopolymere beschrieben, eignen sich die Polymere als Präkursoren für keramische Materialien mit vielfältigen Eigenschaften. Auch PFS und verwandte Vertreter konnten in einigen Arbeiten durch Pyrolyse unter verschiedenen Atmosphären und Temperaturbereichen in Keramiken umgewandelt werden. So konnten durch thermische Umsetzung von PFS Homopolymeren bei 500-600 °C unter einem Stickstoffstrom magnetische Fe/C/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramiken mit Ausbeuten von 35-65 % je nach Temperaturprofil und Substituenten erhalten werden.<sup>[244, 263]</sup> Durch die Synthese von quervernetzten PFS mit einem spirozyklischen Vernetzer konnten nach Pyrolyse zwischen 600-1000 °C keramische Ausbeuten von 90 % erreicht werden, was die Bedeutung des Vernetzungsgrades auf die keramischen Ausbeuten zeigt. Zudem konnten  $\alpha$ -Eisen-Nanopartikel in einer SiC/C/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Matrix bestimmt werden, wobei die Partikel je nach Temperaturprofil unterschiedliche Größen und das Material ebenfalls ein temperaturabhängiges magnetisches Verhalten aufwies.<sup>[264, 265]</sup> Darüber hinaus gelang es, Poly[1]silaferrocenophan-Homopolymere mit Cobalt- oder Rutheniumcluster zu funktionalisieren und entweder in Fe/Co- oder Fe/Ru-Nanopartikel zu überführen, welche in einer amorphen SiC/C Matrix eingebettet sind.<sup>[266, 267]</sup> Die Kombination von PFS mit der Option zur Umwandlung in keramische Materialien und der Selbstanordnung von Blockcopolymeren bietet eine hervorragende Möglichkeit, um Anwendungen in der Nanotechnologie zu ermöglichen. Die Eigenschaft von Blockcopolymeren, sich in der Bulkphase in eine Reihe nanoskaliger Morphologien zu separieren, konnte auch für eine Vielzahl an

PFS-basierten Blockcopolymeren und weiterer Multiblockpolymere gezeigt werden.<sup>[268-272]</sup> KLONINGER *et al.* untersuchte die Mikrophasenseparation von PFS-*b*-PMMA Blockcopolymeren und konnte im Zuge dessen die drei gängigen Kugel-, Zylinder- und Lamellenmorphologien für die synthetisierten Polymere in Abhängigkeit der Volumenanteile beobachten (Abbildung 15). Die Synthese der Blockcopolymere konnte auf Basis der ebenfalls von KLONINGER und REHAHN entwickelten 1,1'-Dimethylsilacyclobutan- (DMSB) und 1,1'-Diphenylethylen- (DPE) vermittelten Reaktivitätssteigerung von lebenden PFS-Ketten während der anionischen Polymerisation durchgeführt werden.<sup>[145]</sup> Hierbei wird die ringöffnende Reaktion von DMSB als sog. Carbanionenpumpe genutzt. Diese erlaubt es, die Reaktivität lebender Kettenenden erheblich zu steigern, sodass die Addition an Verbindungen wie DPE, die für die Polymerisation von Methacrylaten unumgänglich ist, möglich wird. Auf Grundlage dieses Prinzips konnten auch weitere PFS-basierte Polymerarchitekturen wie beispielsweise Triblockterpolymere der Art PS-*b*-PFS-*b*-PMMA synthetisiert und das komplexe Phasenverhalten in der Bulkphase studiert werden. Exemplarisch seien hier in Abbildung 16 TEM-Aufnahmen eines phasenseparierten PS-*b*-PFS-*b*-PMMA gezeigt, welche eine PS-Zylinder-Morphologie in einer PMMA Matrix mit PFS Kugeln oder Zylinder an der PS/PMMA-Grenzfläche beobachten lassen.



**Abbildung 15:** Dünnschnitt-TEM-Aufnahmen von phasenseparierten PFS-*b*-PMMA Blockcopolymeren mit den drei gängigen a) Kugeln-, b) Zylinder- und c) Lamellenmorphologien nach KLONINGER *et al.* (PFS: dunkle Domänen, PMMA: helle Domänen).<sup>[272]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [272]. Copyright © 2004, Elsevier Ltd.

Weiter konnten dünne, selbstorganisierte PFS-basierte Blockcopolymer- oder Triblockterpolymerfilme als Template für nanostrukturierte Materialien verwendet werden.<sup>[270, 273-276]</sup> Großflächig angeordnete Punktmuster von Cobalt auf einem Siliziumsubstrat konnten als Beispiel durch die Selbstanordnung von PS-*b*-PFS unter Ausbildung von PFS-Kugeln in einer PS-Matrix und anschließendem Plasma-unterstützten Ätzen (*reaktive ion etching*, RIE) des mehrschichtigen Substrates generiert werden.<sup>[277]</sup>

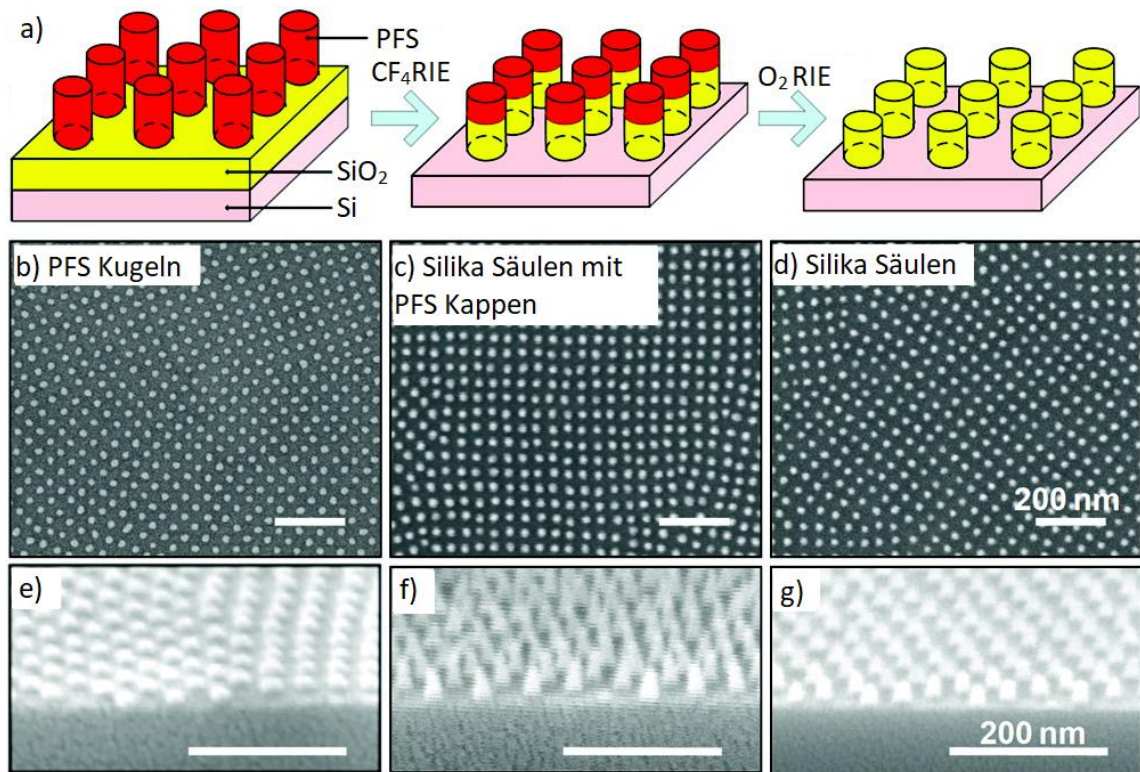


**Abbildung 16:** TEM-Aufnahmen von phasenseparierten PS-*b*-PFS-*b*-PMMA Dünnschnitten mit verschiedenen Schnittwinkeln - a) Schnitt senkrecht zu den Zylindern, b) Schnitt schräg zu den Zylindern. Graue PS-Zylinder in einer hellen Matrix aus PMMA und schwarze PFS-Kugeln oder -Zylinder an der PS/PMMA Grenzfläche nach KLONINGER *et al.*<sup>[269]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [269]. Copyright © 2007, John Wiley and Sons.

In einer weiteren Arbeit konnte die Herstellung von 30 nm hohen und 20 nm breiten Silikasäulen basierend auf einem phasenseparierten Triblockterpolymertemplat demonstriert werden. Der dünne Film aus mikrophasensepariertem PI-*b*-PS-*b*-PFS mit quadratisch angeordneten PI- und PFS-Zylindern auf einem zweischichtigen Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat konnte zunächst mittels elektronenmikroskopischer Methoden charakterisiert werden. Aufgrund der erhöhten Widerstandsfähigkeit gegenüber Plasmaätzbehandlungen von PFS im Vergleich zu PI und PS konnten die beiden rein organischen Domänen vollständig aus dem Film entfernt werden (Abbildung 17 a), b), e)). Nach weiterem Ätzen der Substratoberfläche konnten schließlich hoch geordnete Silikapunkte generiert werden (Abbildung 17 d), g)).<sup>[278]</sup>

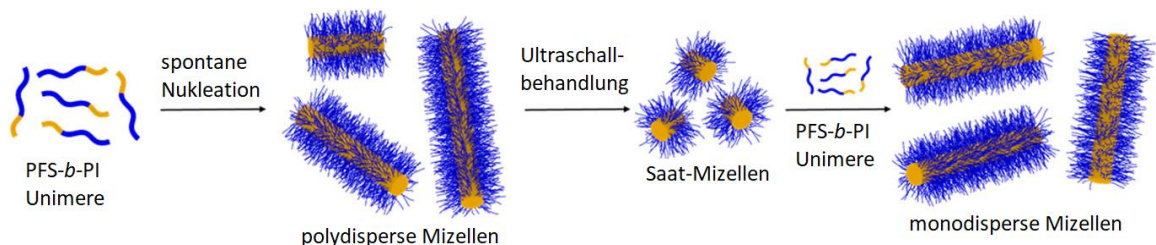
Neben der Selbstanordnung von Blockcopolymeren in der Bulkphase können auch nanoskalige Strukturen in selektiven Lösungsmitteln durch die Selbstorganisation von Blockcopolymeren entstehen. Während das eine Blocksegment im selektiven Lösungsmittel löslich ist, zeigt das zweite Segment nur geringe bis gar keine Löslichkeit, wodurch eine Reihe von Kern-Schale Mizellmorphologien wie Scheiben bzw. Zylinder, Kugeln oder auch komplexere Strukturen gebildet werden können. Maßgeblich für die jeweiligen gebildeten Strukturen sind die Volumenzusammensetzungen der Blockcopolymere, die Konzentration der Mizelllösung, das Lösungsmittel, die Temperatur wie auch das Vorhandensein zur Kristallisation befähigter Segmente.<sup>[279]</sup> Letzterer Faktor bezieht sich vor allem auf PFS-basierte Blockcopolymere, die in selektiven Lösungsmitteln zum jeweiligen zweiten Segment, bedingt durch das Kristallisationsvermögen von PFS, sog. zylindrische Mizellen bilden können. In den vergangenen Jahren konnten speziell Arbeiten von MANNERS auf dem Gebiet der „lebenden“





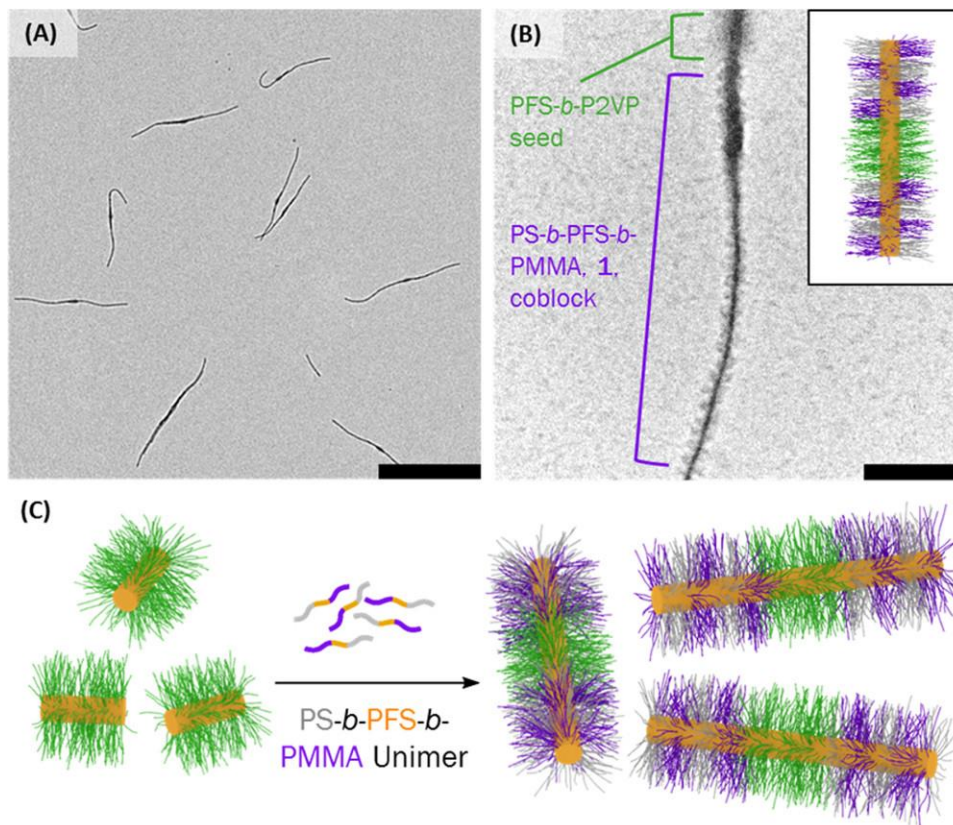
**Abbildung 17:** a) Illustrierte Darstellung der Generierung von geordneten Silika Säulen auf Basis eines phasenseparierten PFS-basierten Triblockterpolymers. b) - g) REM Bilder von PFS-Kugeln nach der Entfernung der PI und PS Domänen (b, e)), Silika Säulen mit PFS Kappen (c, f)) und Silika Säulen (d, g)).<sup>[278]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [278]. Copyright © 2009, American Chemical Society.

kristallisationsgesteuerten Selbstanordnung („*living*“ *crystallization-driven self-assembly*, CDSA) von PFS-haltigen Blockcopolymeren in Lösung herausragende Ergebnisse liefern. Als zweites, koronabildendes Segment konnte beispielsweise PI, PDMS, P2VP oder PMMA verwendet werden.<sup>[279-283]</sup> Zum besseren Verständnis und zur prinzipiellen Vorgehensweise ist in Abbildung 18 der Prozess der „lebenden“ CDSA am Beispiel von PFS-*b*-PI illustriert.



**Abbildung 18:** Illustrierte Darstellung und Vorgehensweise der „lebenden“ kristallisationsgesteuerten Selbstanordnung („*living*“ CDSA) von Blockcopolymeren zur Bildung zylindrischer Mizellen, exemplarisch an einem PFS-*b*-PI Blockcopolymer mit einem kristallisierbaren PFS Kern und einer homogenen PI Korona (PFS: orange, PI: blau) gezeigt.<sup>[284]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [284]. Copyright © 2018, American Chemical Society.

Im Zuge weiterer Arbeiten konnten auch zylindrische Mizellen unterschiedlicher PFS-basierter Polymere miteinander verknüpft oder auch komplexere Architekturen generiert werden.<sup>[285-290]</sup> Erst kürzlich konnten sog. Block-Comizellen bestehend aus PFS-*b*-P2VP Saat-Mizellen und PS-*b*-PFS-*b*-PMMA-basierter Triblockterpolymere mittels „lebender“ CDSA in einem Aceton/Essigsäureethylester-Gemisch präpariert werden. In Abbildung 19 ist hierzu der Bildungsprozess schematisch dargestellt, sowie TEM-Aufnahmen der entsprechenden PFS-*b*-P2VP / PS-*b*-PFS-*b*-PMMA Block-Comizellen gezeigt.



**Abbildung 19:** (A) TEM-Aufnahmen zylindrischer Block-Comizellen präpariert aus PFS-*b*-P2VP Saat-Mizellen und anschließender „lebender“ CDSA von PS-*b*-PFS-*b*-PMMA in Aceton/Essigsäureethylester [1:1 (v/v)]. Größenbalken: 2000 nm. (B) TEM-Vergrößerung mit Zuordnung der jeweiligen Polymere der zylindrischen Mizellen. Größenbalken 200 nm. (C) Illustrierte Darstellung der Präparation von monodispersen, zylindrischen Block-Comizellen aus PFS-*b*-P2VP und PS-*b*-PFS-*b*-PMMA (PFS: orange, P2VP: grün, PS: grau, PMMA: violett).<sup>[284]</sup> Mit Genehmigung verwendet aus Referenz [284]. Copyright © 2018, American Chemical Society.

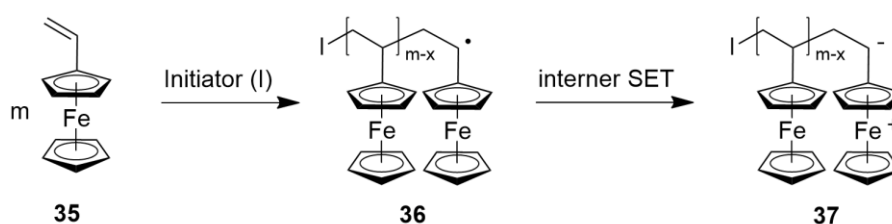
So zeigt sich, dass PFS-basierte Polymere nicht nur in der Bulkphase, sondern auch in Lösung zur Generierung nanostrukturierter Materialien verwendet werden können. Durch Pyrolyse der zylindrischen, koronavernetzten Mizellen auf Basis von PI-*b*-PFS konnten bereits nanoskalige, magnetische Keramiken erhalten werden, die mögliche Anwendungen in der Katalyse oder als Ausgangsmaterial für Speichermedien finden können.<sup>[245, 291, 292]</sup>

---

Wenngleich neue Methoden zur Herstellung von Polymeren mit Ferrocen als integraler Bestandteil der Hauptkette entwickelt werden<sup>[293]</sup>, stellen zusammengefasst die PFS-basierten Materialien die mit Abstand bedeutendste Klasse an Polymeren mit Metallen in der Hauptkette dar. Durch die vielfältigen Eigenschaften bieten PFS-basierte Polymerarchitekturen eine Plattform für eine Reihe von potentiellen Anwendungen, speziell als Template in der Nanolithographie, in der Bildung nanostrukturierter, funktionaler Keramiken für Speichermedien, als (Elektro-)Chromophore und Stimulus-responsive, photonische Materialien oder im Bereich der Biomedizin.<sup>[34, 38, 39, 220, 245]</sup> Trotz der immensen Bedeutung der PFS-basierten Polymere im Bereich der Metallopolymere stehen die mehrstufigen Monomersynthesen zu den extrem feuchtigkeits- und luftempfindlichen FS-Monomeren einer kommerziellen Verfügbarkeit entgegen. Auch stellen die teils erheblichen Ausbeuteverluste während der nötigen Aufreinigungsschritte zur Herstellung von hochreinem FS-Monomer für die anionische Polymersation Probleme dar. Desweiteren neigen PFS-haltige Polymere nach chemischer Oxidation zu Kettenbrüchen, was in Anwendungen bzgl. der Effizienz zu Problemen führen kann.<sup>[262, 294]</sup> Auch aufgrund dieser Nachteile konnten parallel zu den Hauptketten-basierten Polyferrocenen auch Polymere mit lateral gebundenen Ferrocenen entwickelt und bereits für eine Reihe von Anwendungen genutzt werden. Die Entwicklung dieser Polymere ist Bestandteil des nachfolgenden Kapitels.

### 2.5.3. Polymere mit lateral gebundenen Ferrocenen

Vergleichend zu den Polymeren mit Ferrocen als integraler Bestandteil der Hauptkette und den [1]Silaferrocenophanen als dabei einzig häufig verwendete Monomerkategorie sind bei den lateral gebundenen Ferrocenpolymeren eine Reihe unterschiedlichster Monomertypen zu nennen. Im Falle der seitenkettengebundenen Ferrocenen sind zudem nachträgliche Modifikationen möglich. Vinylferrocen (VFc) **35** konnte wie bereits beschrieben im Jahre 1955 als erstes Fc-haltiges Monomer mittels radikalischer Polymerisation in PVFc **36** überführt werden (vgl. Schema 12).<sup>[231]</sup> Wie auch spätere Untersuchungen der radikalischen Polymerisation von VFc zeigten, können bei der verwendeten Polymerisationsmethode allerdings nur niedermolekulare PVFc erhalten werden. GEORGE und HAYES schlossen nach ihren Studien auf einen im Gegensatz zu Styrol anderen Abbruchmechanismus. Während bei der radikalischen Polymerisation von Styrol vorrangig Rekombinationen das Kettenwachstum beenden, wird die Polymerisation von VFc durch einen internen Elektronentransfer (*single electron transfer*, SET) vom Eisenatom auf das wachsende Kettenende und Bildung einer  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Spezies vorzeitig gestoppt (vgl. Schema 12).<sup>[295-297]</sup>

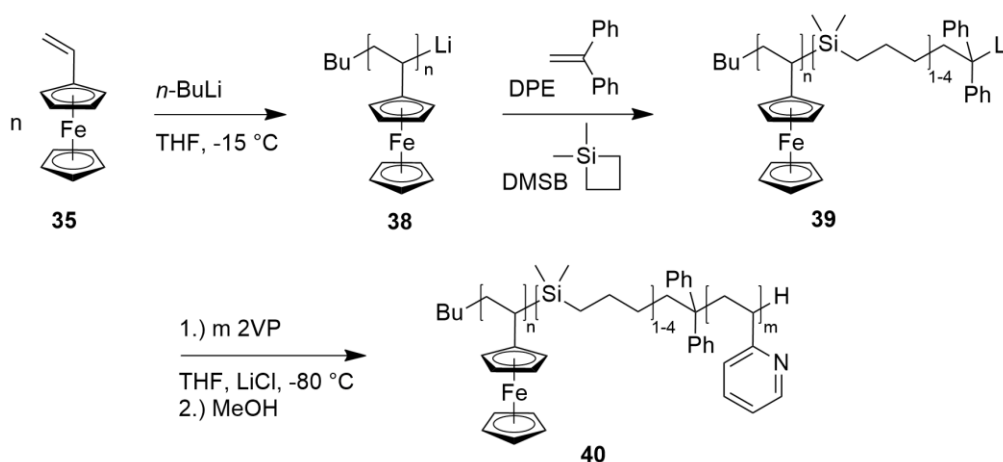


**Schema 12:** Radikalische Polymerisation von Vinylferrocen (VFc) **35** zu Polyvinylferrocen (PVFc) **36** sowie die durch einen internen Ein-Elektronentransfer (*single electron transfer*, SET) verursachten Abbruchreaktion vom kettenendständigen Eisenatom auf das radikalische Kettenende **37**.

Nichtsdestotrotz konnten in den vergangenen Jahrzehnten einige PVFc-basierte Copolymere mittels freier radikalischer Polymerisation generiert werden, wodurch die Molekulargewichte der resultierenden Polymere bei gleichbleibend breiten Molekulargewichtsverteilungen etwas gesteigert werden konnten.<sup>[234, 298-302]</sup> Auch konnten 1999 durch BAUMERT *et al.* PVFc-basierte Homo-, Co- und Blockcopolymere über die kontrolliert radikalische NMP synthetisiert werden, wobei auch hier keine hohen Molekulargewichte erhalten werden konnten.<sup>[303]</sup> Neben den radikalischen Polymerisationsmethoden konnte auch die kationische Polymerisation von VFc beschrieben werden. Allerdings konnten auch hier aufgrund von Nebenreaktionen in Form elektrophiler Substitutionsreaktionen nur geringe Molekulargewichte erreicht werden.<sup>[304]</sup> Für die anionische Polymerisation von VFc wurde zunächst angenommen, dass ein Kettenwachstum aufgrund der Instabilität eines Carbanions am  $\alpha$ -Kohlenstoff nicht möglich sei.<sup>[238]</sup> Dieser Behauptung zum Trotz gelang 1997 NUYKEN *et al.* die Polymerisation von VFc in

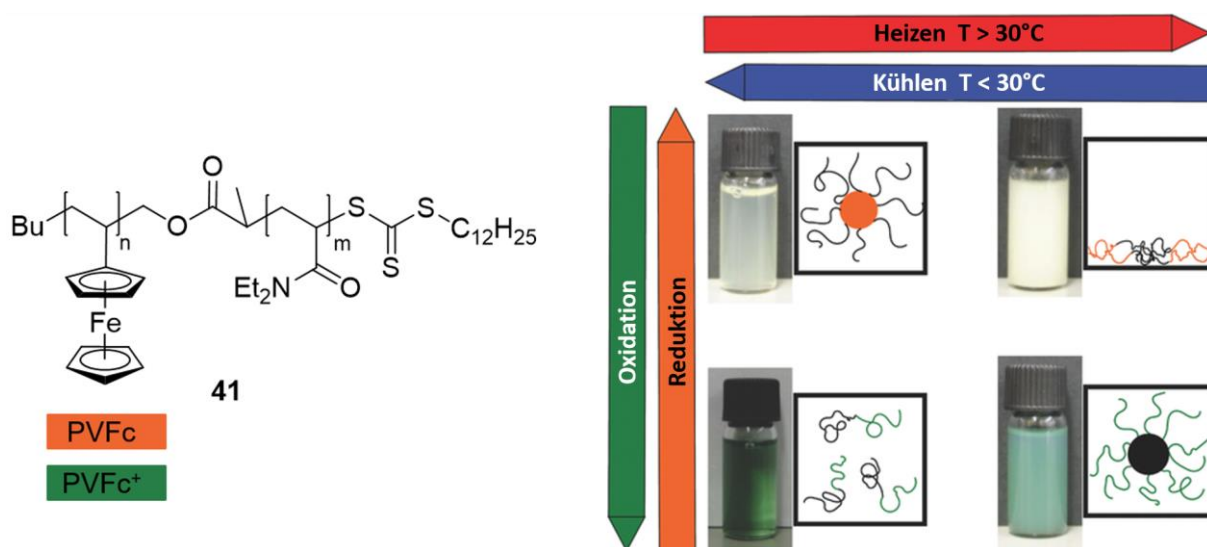


THF bei tiefen Temperaturen. Die Bedeutung der Reinheit von VFc für die anionische Polymerisation wurde in dieser Arbeit hervorgehoben, weswegen wohl etwaige frühere Polymerisationsversuche scheiterten.<sup>[305]</sup> Homopolymere mit Molekulargewichten bis zu  $10 \text{ kg mol}^{-1}$ , wie auch Blockcopolymere mit PS, PMMA oder Polypropylensulfid (PPS) konnten erfolgreich beschrieben werden. Das Verhalten dieser Blockcopolymere hinsichtlich einer Mikrophasenseparation wurde allerdings nicht untersucht. PVFc-basierte Blockcopolymere mit PI, die anschließende Oxidation zum Polyvinylferrocen-triflat und das Phasenseparationsverhalten dieser Blockcopolymere konnten etwa 10 Jahre später von DURKEE *et al.* beschrieben werden, wobei die PVFc-Ketten mit  $3 \text{ kg mol}^{-1}$  nur geringe Molekulargewichte aufwiesen.<sup>[306]</sup> Trotz der ersten erfolgreichen Umsetzung von VFc zu verschiedenen Polymerarchitekturen mittels anionischer Polymerisation konnten insgesamt kaum PVFc-Segmente mit Molekulargewichten über  $5 \text{ kg mol}^{-1}$  generiert werden. Vertiefende Einblicke in die Polymerisation von VFc lieferten schließlich Arbeiten von GALLEI *et al.*. Hierbei wurde festgestellt, dass die angestrebten Molekulargewichte einen entscheidenden Einfluss auf den Monomerumsatz nehmen.<sup>[307]</sup> Bei gewünschten Molmassen unter  $5 \text{ kg mol}^{-1}$  konnten vollständige Umsätze, bei Anhebung der Molmassen bis  $10 \text{ kg mol}^{-1}$  95% Umsätze und über  $10 \text{ kg mol}^{-1}$  nur 90% Umsätze beobachtet werden. Daraus wurde gefolgert, dass bei höheren Molekulargewichten und Umsätzen die lebenden PVFc-Kettenenden Aggregate bilden, welche die aktiven Kettenenden zum weiteren Kettenwachstum abschirmen und in einen deaktivierten, „schlafenden“ Zustand überführen. Den immer noch lebenden Zustand der PVFc-Ketten konnte durch Anwendung der bereits beschriebenen Carbanionenpumpe aus DMSB und DPE bestätigt werden, womit GALLEI *et al.* zusätzlich in der Lage waren, Blockcopolymere mit PMMA oder P2VP zu synthetisieren (vgl. Schema 13). Das Verhalten dieser Polymere in der Bulkphase oder auch in Lösung konnte zudem untersucht werden.



**Schema 13:** Syntheschema zur anionischen Polymerisation von VFc **35** und der Blockcopolymere von 2VP vermittelt durch die reaktivitätssteigernde Carbanionenpumpe aus DMSB und DPE zum Blockcopolymer **40** gemäß Referenz[307].<sup>[307]</sup>

Darauf aufbauend konnten bspw. redoxaktive Nanokapseln auf Basis von PVFc-*b*-PMMA<sup>[308]</sup> oder gar Nanokapseln basierend auf PVFc-*b*-PMMA-*b*-PDMAEMA<sup>[309]</sup> mit verschiedenen Stimuli-aktiven Segmenten hergestellt und charakterisiert werden. In den vorangegangenen Arbeiten wurde zusammengefasst gezeigt, dass über die sequentielle anionische Polymerisation PVFc-basierte Blockcopolymere mit Molekulargewichten von über 20 kg mol<sup>-1</sup> für das PVFc-Segment hergestellt werden konnten. Darüber hinaus wurden kombinierte Polymerisationsmethoden beschrieben, um PVFc-haltige Blockcopolymere zu generieren. Die Kombination aus anionischer Polymerisation von VFc und ringöffnender Polymerisation von Ethylenoxid<sup>[310, 311]</sup> oder Milchsäure<sup>[312]</sup> durch vorherige Endfunktionalisierung der lebenden PVFc-Ketten mit Benzylglycidylether (BGE) oder Allylglycidylether (AGE) wird ebenso beschrieben wie die Verknüpfung der anionischen Polymerisation von VFc und der RAFT Polymerisation von Diethylacrylamid (DEA).<sup>[115]</sup> Je nach Oxidationszustand der Ferroceneinheiten oder der vorherrschenden Temperatur konnten für das letztere synthetisierte PVFc-*b*-PDEA **41** in wässrigen Lösungen unterschiedliche Zustände von gelösten und kollabierten Polymeren bis hin zu Blockcopolymermizellen beobachtet und geschaltet werden (vgl. Abbildung 20).

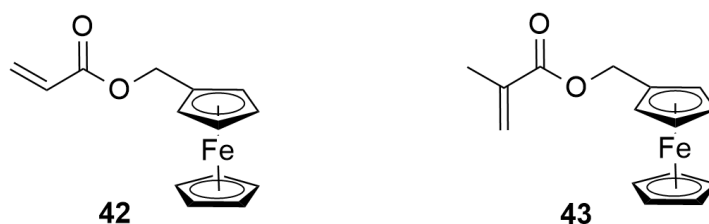


**Abbildung 20:** (links): Strukturformel des über die Kombination aus anionischer und RAFT Polymerisation hergestellten PVFc-*b*-PDEA **41**. (rechts): Bilder und schematische Darstellungen der vier verschiedenen Morphologien von **41** in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Oxidationszustand der Ferroceneinheiten (PDEA: schwarz, PVFc: orange, PVFc<sup>+</sup>: grün).<sup>[115]</sup> (rechts): Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [115]. Copyright © 2014, John Wiley and Sons.

Nach den Syntheserfolgen speziell in den letzten 10 Jahren auf dem Gebiet der anionischen Polymerisation von VFc konnten trotz weiter optimierter Reaktionsbedingungen keine PVFc-Homopolymere über 40 kg mol<sup>-1</sup> hergestellt werden.<sup>[311]</sup> So bedarf es weiterer

Lösungsansätze, um speziell Polymerarchitekturen mit hohen Molekulargewichten bei gleichzeitig großen Anteilen an PVFc zu generieren. Grundsätzlich konnte PVFc als redoxresponsives Polymer sein großes Potential bereits in ersten Arbeiten zeigen, um beispielsweise als Batteriematerialien oder in Systemen zur gezielten Filtration bzw. Separation mögliche Anwendungen zu finden.<sup>[224, 313, 314]</sup>

Inspiziert von PVFc als Polymer mit lateral gebundenen Ferroceneinheiten konnten Anfang der 1970er PITTMAN *et al.* Fc-haltige Acrylate und Methacrylate synthetisieren und über die freie radikalische Polymerisation in polymere Verbindungen mit Molekulargewichten von über  $20 \text{ kg mol}^{-1}$  überführen. Der Fokus lag hierbei auf Ferrocenylmethylacrylat (FMA) **42** und Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA) **43** (vgl. Abbildung 21).<sup>[232, 315]</sup> In einer weiteren Arbeit konnte der Linker zwischen der (Meth-)Acrylat- und der Ferroceneinheit um einen Kohlenstoff erweitert werden.<sup>[235]</sup> Dabei fungiert der Methyl- bzw. Ethyllinker (*spacer*) als Trennelement zwischen dem aktiven Polymerkettenende und der Ferroceneinheit, sodass hier aufgrund des ausbleibenden internen Elektronentransfers im Vergleich zur radikalischen Polymerisation von VFc deutlich höhere Molekulargewichte von bis zu  $80 \text{ kg mol}^{-1}$  erzielt werden konnten.

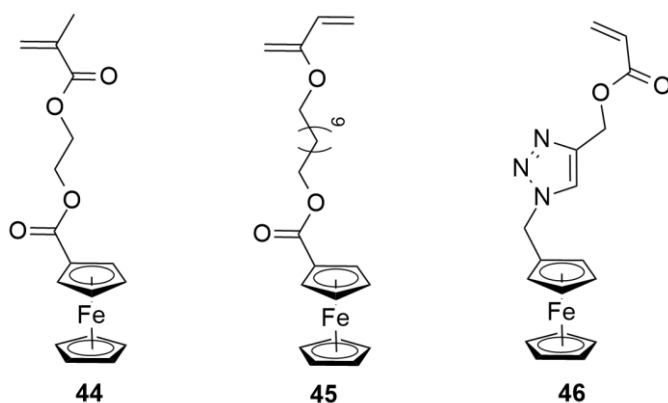


**Abbildung 21:** Strukturformeln des von PITTMAN *et al.* erstmals polymerisierten Ferrocenylmethylacrylat (FMA) **42** bzw. Methacrylats Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA) **43**.

Neben der freien radikalischen Polymerisation wurde auch die anionische Polymerisation an den beiden Monomeren **42** und **43** untersucht. Während die Polymerisation des Acrylats **42** begründet in der Abstraktion des aziden  $\alpha$ -Wasserstoffatoms und einer folgenden Vernetzung scheiterte, konnte das Methacrylat **43** in unterschiedlichen Reaktionssystemen in hochmolekulare Polymere überführt werden. Allerdings konnten zum einen keine vollständigen Monomerumsätze sowie auch für anionische Verhältnisse sehr breite Molekulargewichtsverteilungen von teils weit über 10 beobachtet werden.<sup>[316, 317]</sup> Nichtsdestotrotz konnten auch erste Blockcopolymere mit PS, PMMA oder Polyacrylnitril (PAN) als zweites Blocksegment hergestellt und charakterisiert werden.<sup>[318]</sup> Erst durch Anpassung der Reaktionsbedingungen, im Detail der Verwendung von polaren Lösungsmitteln, einem sterisch anspruchsvollen Initiator und dem Zusatz von LiCl, konnten von GALLEI *et al.* Molekulargewichte von  $180 \text{ kg mol}^{-1}$  und Dispersitäten von unter 1,05 für PFMMMA

Homopolymere demonstriert werden. Darüber hinaus konnten engverteilte Blockcopolymere mit PS oder PDMSB synthetisiert und das Mikrophasenseparationsverhalten in der Bulkphase untersucht werden.<sup>[319, 320]</sup> Auf Basis dieser Synthesen konnten auch PI-*b*-PFMMA und PFMMA-basierte Blockcopolymere mit einem zweiten fluorhaltigen Polymersegment hergestellt werden.<sup>[321, 322]</sup> Sternförmige PFMMA-basierte Polymerarchitekturen konnten weiter von HIRANO *et al.* beschrieben werden.<sup>[323]</sup> Auch zur Herstellung keramischer Nanokomposite konnten bereits FMMA-Derivate genutzt werden. Über die anionische Polymerisation hergestellte Blockcopolymere aus einem silsesquioxanbasierten Methacrylat (MAPOSS) und (6-(Methacryloyloxy)hexyl ferrocenylmethylether) (MAHFC) konnten nach erfolgter Mikrophasenseparation und Behandlung im Sauerstoffplasma zu Fäden aus Eisenoxid überführt werden.<sup>[324]</sup>

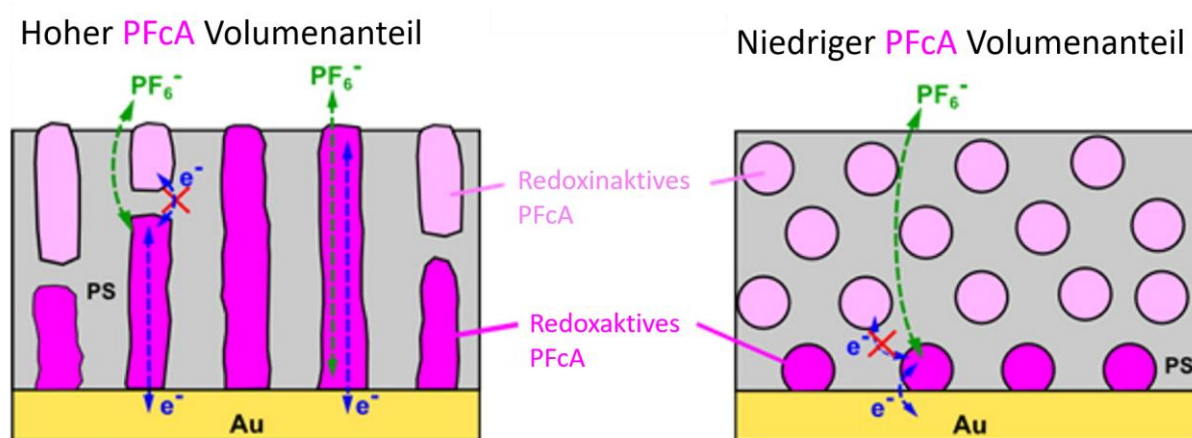
Obwohl die anionische Polymerisation für die Synthese von Blockcopolymeren mit hohen Molekulargewichten und sehr engen Dispersitäten die Methode der Wahl darstellt, wurden in den vergangenen Jahren eine Reihe weiterer Acrylate und vor allem Methacrylate synthetisiert, die nur über andere Polymerisationsmethoden zugänglich sind. Dies liegt daran, dass die Seitenketten nicht nur die Ferroceneinheiten, sondern zusätzliche funktionelle Gruppen tragen, die eine Umsetzung dieser Monomere mittels anionischer Polymerisation nicht möglich machen. Stattdessen haben sich die kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden, wie die ATRP oder RAFT Polymerisation, als äußerst nützlich erwiesen, die in der Lage sind, Polymerarchitekturen mit diesen Ferrocen-Seitenkettenbasierten (Meth-)Acrylaten zu generieren. Einige dieser Monomere sind in Abbildung 22 exemplarisch gezeigt.<sup>[325]</sup>



**Abbildung 22:** Strukturformeln weiterer (Meth-)Acrylate mit lateral gebundenen Seitenketten, die für (kontrolliert) radikalische Polymerisationsmethoden zugänglich sind. (2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat) (FcMA) **44**, (8-Acryloyloxyoctyl ferrocencarboxylat) (AOFc) **45** und Ferrocenylmethyl-triazolomethylacrylat (FTA) **46**.

Das Methacrylat (2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat) (FcMA) **44** spielt unter den gezeigten Monomeren in Abbildung 22 die mit Abstand größte Rolle und fungiert wie die

meisten Fc-haltigen Polymere als redoxresponsives oder präkeramisches Segment.<sup>[42, 326-331]</sup> Mittels ATRP kann **44** mit Molekulargewichten von bis zu  $130 \text{ kg mol}^{-1}$  (GPC mit MALLS-Detektor für absolute Molekulargewichtsbestimmungen) und gleichzeitigen Dispersitäten von 1,27 polymerisiert werden.<sup>[332]</sup> Die Arbeitsgruppe um TANG konnte mit Verwendung der ATRP definierte PEO-*b*-PFcMA-*b*-PS Triblockterpolymere herstellen und das Mikrophasenseparationsverhalten in der Bulkphase untersuchen.<sup>[333]</sup> Stehende, hexagonal angeordnete Zylinder von PEO/PFfMA in einer PS Matrix konnten im Rasterkraftmikroskop (*atomic force microscope*, AFM) beobachtet und durch UV-Ozonolyse (UV/O) und Pyrolyse bei  $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in geordnete  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikel überführt werden. Das Acrylat-Analogon zu FcMA (FcA) konnte durch GHIMIRE *et al.* ebenfalls über die ATRP in Blockcopolymere mit PS mit variierenden PFfA-Anteilen überführt und als dünner Film auf Goldsubstrate aufgebracht werden.<sup>[334]</sup> Wie in Abbildung 23 illustriert konnte das elektrochemische Verhalten der mikrophasenseparierten Filme in einer Elektrolytlösung untersucht werden, wobei abhängig von der Mikrostruktur der Blockcopolymerfilme die redoxaktiven Domänen unterschiedlich angesprochen werden konnten. Während durchgängige Domänen, begründet in einer Zylinder- oder Lamellenmorphologie, die Elektronenweitergabe und die Gegenion-Migration ermöglichten, konnte dies für Domänen, die keine kontinuierliche Verbindung zwischen der Filmoberfläche und dem Goldsubstrat aufwiesen, nicht beobachtet werden. In einer Folgearbeit konnte dieses Verhalten weiter untersucht und die Blockcopolymerfilme als elektrochemisch-responsiver heterogener Katalysator für MICHAEL-Additions-Reaktionen verwendet werden.<sup>[335]</sup>

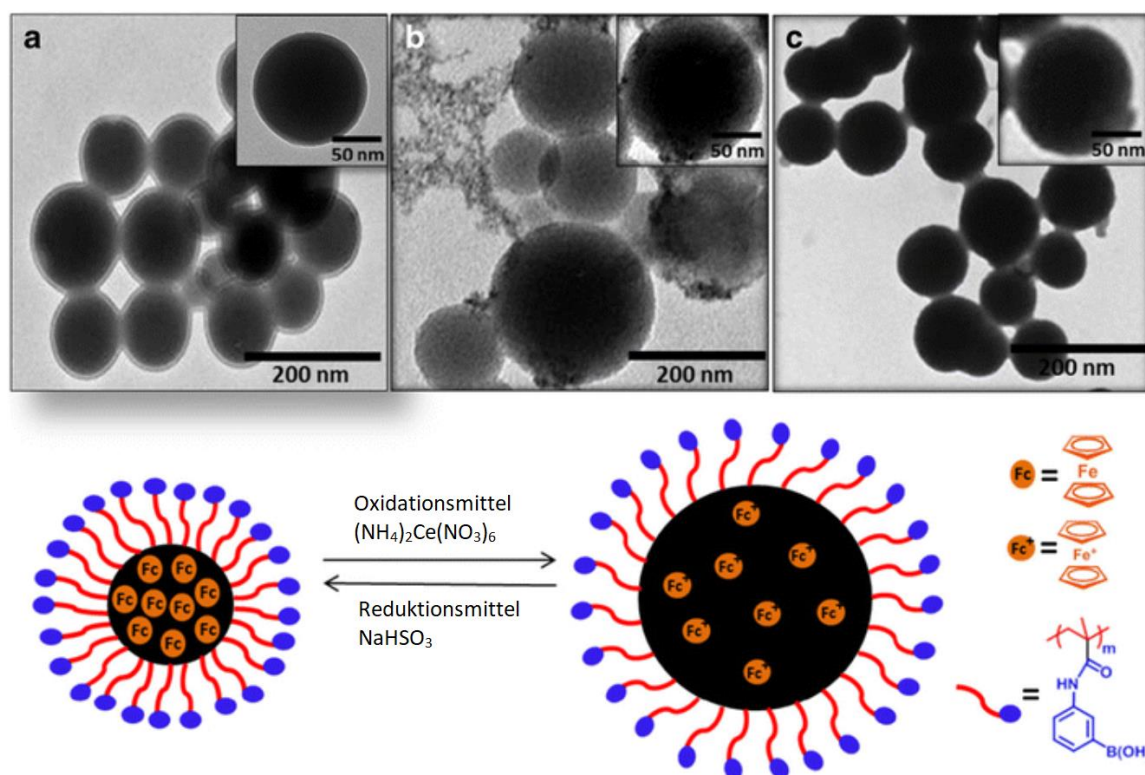


**Abbildung 23:** Illustrierte PS-*b*-PFfA Filme mit einer PFfA Zylinder- bzw. Kugel-Morphologie. Im Falle der Zylinder-Morphologie eignet sich das redoxaktive PFfA als Domäne für eine Elektronenübertragung.<sup>[334]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [334]. Copyright © 2015, American Chemical Society.

Auch in Lösung sind Blockcopolymere mit PFfMA-Segmenten aktueller Bestandteil von Forschungsarbeiten, wobei meist der redoxresponsive Charakter der Ferroceneinheiten

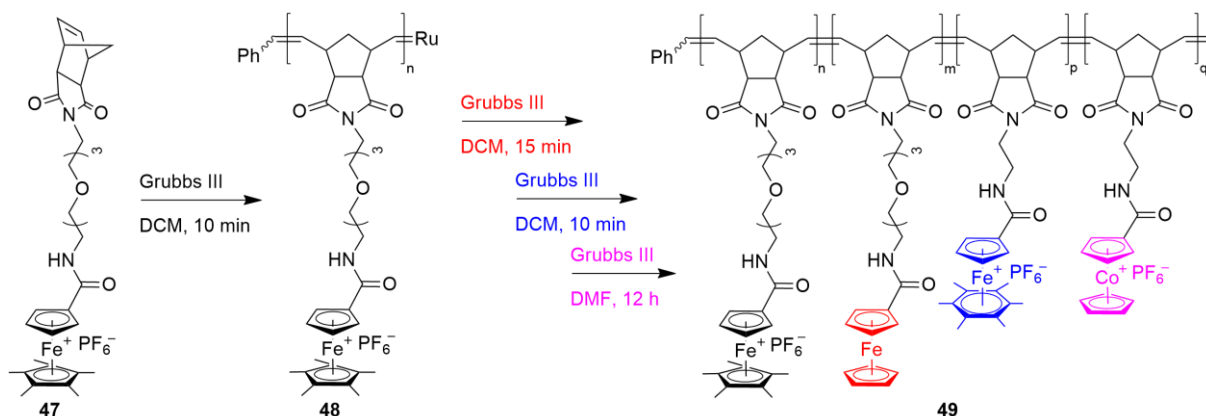


ausgenutzt wird, um die in Lösung gebildeten Nanostrukturen zu verändern oder gar zur gezielten Freisetzung von transportierten Molekülen zu dienen. Amphiphile PEG-*b*-PFcMA Blockcopolymere, welche mittels ATRP synthetisiert wurden, konnten in wässriger Lösung zur Ausbildung von einer Reihe von Nanostrukturen verwendet werden, wobei die Form und Größe der Strukturen durch unterschiedliche Parameter gesteuert werden konnten.<sup>[336]</sup> Darüber hinaus konnte die Selbstanordnung der Blockcopolymeren in Lösung genutzt werden, um ein fluoreszentes Molekül in die Nanostrukturen zu integrieren und durch Oxidation der Ferroceneinheiten redoxgetriggert wieder freizusetzen. Die RAFT-Polymerisation zur Synthese amphiphiler Blockcopolymere aus PFcMA und einem boronsäurehaltigen Polymethacrylat (PMVAPBA) und die Bildung sphärischer Mizellen in wässriger Lösung konnte von SALEEM *et al.* veröffentlicht werden.<sup>[337]</sup> Ebenso konnten durch die Anbindung von Glucose an die Hydroxylgruppen der Boronsäureeinheiten anstelle sphärischer Mizellen Agglomerate und Unimere erhalten werden, was in Kombination mit den Redoxeigenschaften von PFcMA potentielle Anwendung in der Detektion und Sensorik von Saccharose finden könnte. Das Redoxverhalten der PFcMA-basierten Mizellen konnte durch TEM-Aufnahmen wie in Abbildung 24 gezeigt durch chemische Oxidation mit  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  und Reduktion mit  $\text{NaHSO}_3$  anhand der Quellung bzw. Schrumpfung der Mizellen bestätigt werden.



**Abbildung 24:** Oben: TEM-Aufnahmen PFcMA-*b*-PMVAPBA Blockcopolymermizellen in wässriger Lösung a) unbehandelte Mizellen, b) nach Oxidation mit einhergehender Quellung und c) nach Reduktion mit einhergehender Verkleinerung der Mizellen. Unten: Schematische Darstellung der Quellung und Verkleinerung der Blockcopolymermizellen.<sup>[337]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [337]. Copyright © 2017, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

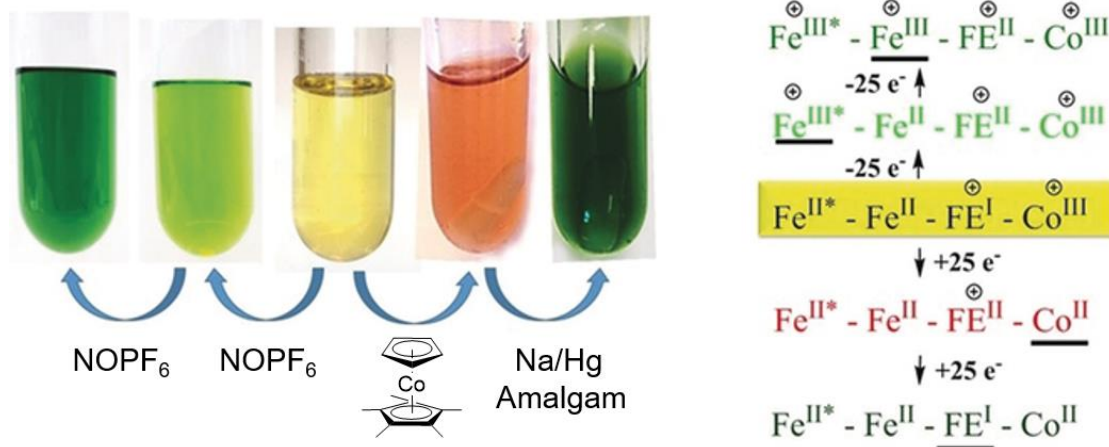
Neben weiteren Arbeiten zu (Meth-)Acrylaten auf Basis von Ferrocen, in denen z.B. der Einfluss des Abstandes zwischen der polymerisierbaren Funktion und der Fc-Einheit untersucht wurde,<sup>[325, 338-341]</sup> konnten auch Monomere auf Grundlage anderer polymerisierbarer Einheiten oder Polymerisationsmethoden synthetisiert werden. Beispielsweise gelang die Überführung Fc-haltiger Styrol-Derivate in Homo- und amphiphile Blockcopolymeren.<sup>[342-344]</sup> Aber auch epoxidbasierte Fc-haltige Monomere, die über die ringöffnende Polymerisation in makromolekulare Verbindungen umgewandelt werden können, sind beschrieben und konnten exemplarisch mit PEO als zweites Polymersegment in amphiphile Blockcopolymeren mit einer Reihe von Eigenschaften umgesetzt werden.<sup>[345-347]</sup> Definierte, redoxaktive Homo- und Blockcopolymeren konnten von der SCHROCK-Arbeitsgruppe Anfang der 90er über die ROMP präpariert und charakterisiert werden.<sup>[348, 349]</sup> Ebenfalls über die ROMP konnten Norbornene mit lateral gebundenen, kationischen Ferroceneinheiten polymerisiert werden.<sup>[350, 351]</sup> Im Laufe der vergangenen 4 Jahre konnte die Gruppe um ASTRUC verschiedene neutrale und geladene Norbornene auf Basis von Ferrocen über die ROMP polymerisieren und das Redoxverhalten der Polymere studieren.<sup>[352]</sup> Im Zuge dessen gelangen auch die Polymerisationen von neutralen und geladenen Ferrocen- sowie geladenen Cobaltocenmonomeren zu Multiblockcopolymeren.<sup>[353-355]</sup> Erst kürzlich konnten mittels ROMP unter Zuhilfenahme eines Grubbs-Katalysators der 3. Generation Tetrablockquaterpolymere wie in Schema 14 gezeigt synthetisiert werden.<sup>[356]</sup>



**Schema 14:** Abgekürztes Reaktionsschema der sequentiellen ROMP des ferroceniumbasierten Norbornens **47** und drei weiterer ferrocen-, ferrocenium- und cobaltoceniumbasierter Norbornene zum Tetrablockquaterpolymer **49**. Alle Reaktionsschritte laufen bei Raumtemperatur ab.<sup>[356]</sup>

Das Tetrablockquaterpolymer **49** konnte darüber hinaus ausführlich charakterisiert und die Elektrochemie und die Elektrochromie des neuartigen Polymers untersucht werden. Durch stöchiometrische Zugabe von Oxidations- und Reduktionsmittel mit passenden Redoxpotentialen gelang die selektive Oxidation bzw. Reduktion der entsprechenden

Metalloceneinheit, wodurch wie in Abbildung 25 gezeigt, ein selektiver Farbwechsel nach jedem Elektronentransfer beobachtet werden konnte.



**Abbildung 25:** Links: Elektrochrome Aktivität des Tetrablockquaterpolymers **49**. Durch selektive, stöchiometrische Zugabe von Oxidations- oder Reduktionsmitteln tritt eine selektive Farbänderung der Polymerlösung auf. Rechts: Polymer **49** in Gelb hinterlegt dargestellt durch die jeweiligen Metalle und deren Oxidationsstufe sowie deren Änderung beim jeweiligen Redox-Prozess [FE = FeCp ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>M<sub>6</sub>)].<sup>[356]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [256]. Copyright © 2018, John Wiley and Sons.

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Ferroceneinheiten nachträglich über verschiedenste Reaktionen wie einer Veresterung, Hydrosilylierung oder Cycloaddition (Click-Chemie) an das Polymerrückgrat anzubinden. Für solche Reaktionen, wie auch für weitere Beispiele an Polymeren mit seitlich gebundenen Ferroceneinheiten sei hier allerdings auf die weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[40, 72, 205, 330, 357-361]</sup>

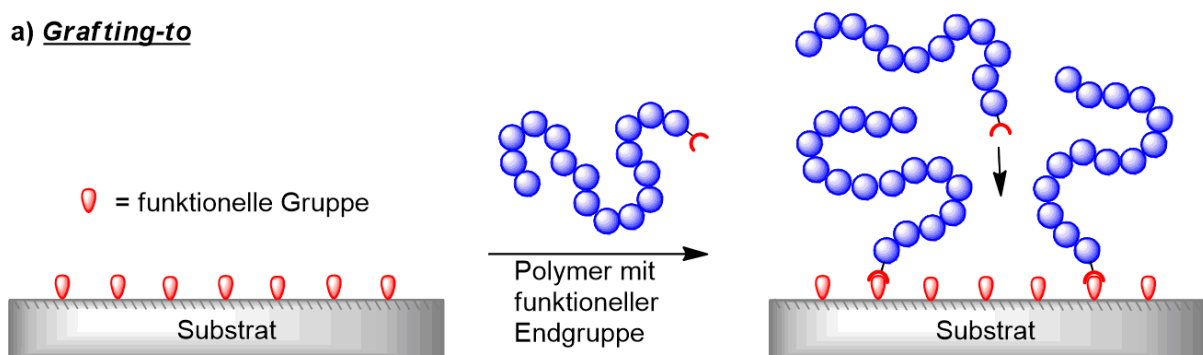
Wie sich an der Vielzahl und der daraus resultierenden Plattform für potentielle Anwendungen von Polymeren mit lateral gebundenen Ferrocenen widerspiegelt, zeigt das stetig wachsende Interesse in den Wissenschaftszweigen der Chemie und Materialwissenschaften. Die Klasse der Metallopolymere im Allgemeinen wird folglich auch in Zukunft weiter im Fokus intensiver Forschungsarbeiten stehen, um daraus neue, funktionale Materialien zu generieren. Dazu zählt neben der Synthese neuer Monomere auch die Umsetzung in verschiedenste Polymerarchitekturen sowie deren ausführlichen Charakterisierung, um die vielfältigen Eigenschaften dieser organisch-anorganischen Werkstoffe in Zukunft in Materialien unseres täglichen Lebens zu integrieren. Zu den angesprochenen Polymerarchitekturen mit integrierten Metallen zählen auch auf Oberflächen gebundene Polymerketten, da hierüber versucht wird, die Eigenschaften der darunterliegenden Substrate gezielt einstellen zu können. Die theoretischen Beschreibungen und ausgewählten Beispiele werden im nachfolgenden Kapitel vorgestellt.



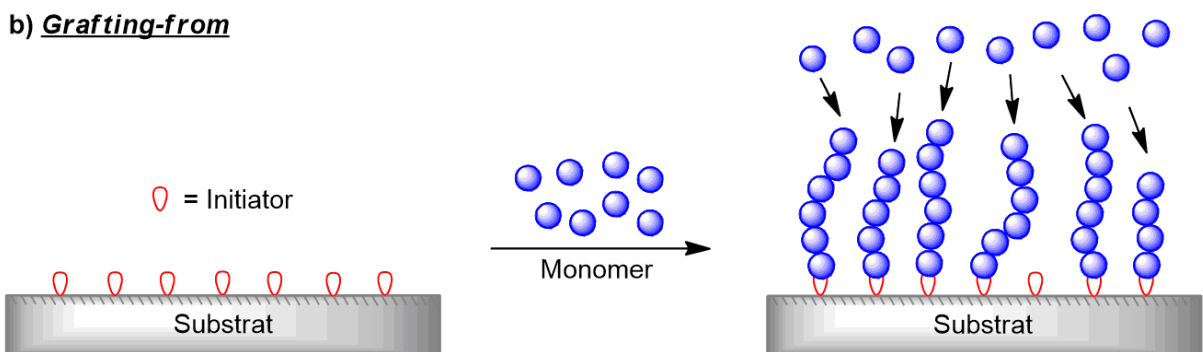
## 2.6. Oberflächenimmobilisierte funktionale Polymere

Angefangen bei Autolacken, die neben der Optik auch dem Schutz der darunterliegenden Karosserieteile vor Korrosion dienen, über kratzfeste Beschichtungen von Brillengläsern oder der Modifizierung von Oberflächen mit wasserabweisenden und selbstreinigenden Materialien (Lotus-Effekt) spielen Beschichtungen unterschiedlich dicker Filme auf den zugrundeliegenden Substraten eine wichtige Rolle. Auch in vielen Bereichen der Nanotechnologie fungieren im Nanometermaßstab dünn aufgetragene Filme eine immer größer werdende Bedeutung, um die Eigenschaften der Oberfläche gezielt zu verändern. Dabei rücken neben dünnen Nanopartikelfilmen aus Metallen, organischen und metallorganischen Verbindungen immer häufiger Polymere in den Fokus der Wissenschaften.<sup>[17, 362, 363]</sup> Die immobilisierten Polymere können entweder mittels Physisorption auf der Oberfläche gebunden oder mittels Chemisorption kovalent und somit fest an der Oberfläche verankert werden. Letzere Variante hat aufgrund der höheren Stabilität in den letzten Jahrzehnten deutlich an Interesse gewonnen.<sup>[364-366]</sup> Kovalent angebundene Polymere können durch Verwendung zweier unterschiedlicher Methoden realisiert werden. Bei der sog. *Grafting-to*-Strategie reagieren die funktionalisierten Endgruppen der zuvor synthetisierten Polymere mit entsprechend ansprechbaren, reaktiven Gruppen auf der Substratoberfläche (Abbildung 26 a)). Dem gegenüber steht der Ansatz des *Grafting-from*, bei dem die Polymerisation der Ketten direkt am

### a) *Grafting-to*



### b) *Grafting-from*



**Abbildung 26:** Gegenüberstellung der beiden Möglichkeiten Polymere kovalent auf Oberflächen anzubinden. a) *Grafting-to*: funktionelle Endgruppe von zuvor synthetisierten Polymeren reagiert mit Gruppen auf der Substratoberfläche. b) *Grafting-from*: ausgehend von einem mit Initiatormolekülen beschichteten Substrats erfolgt die Polymerisation von der Oberfläche aus.

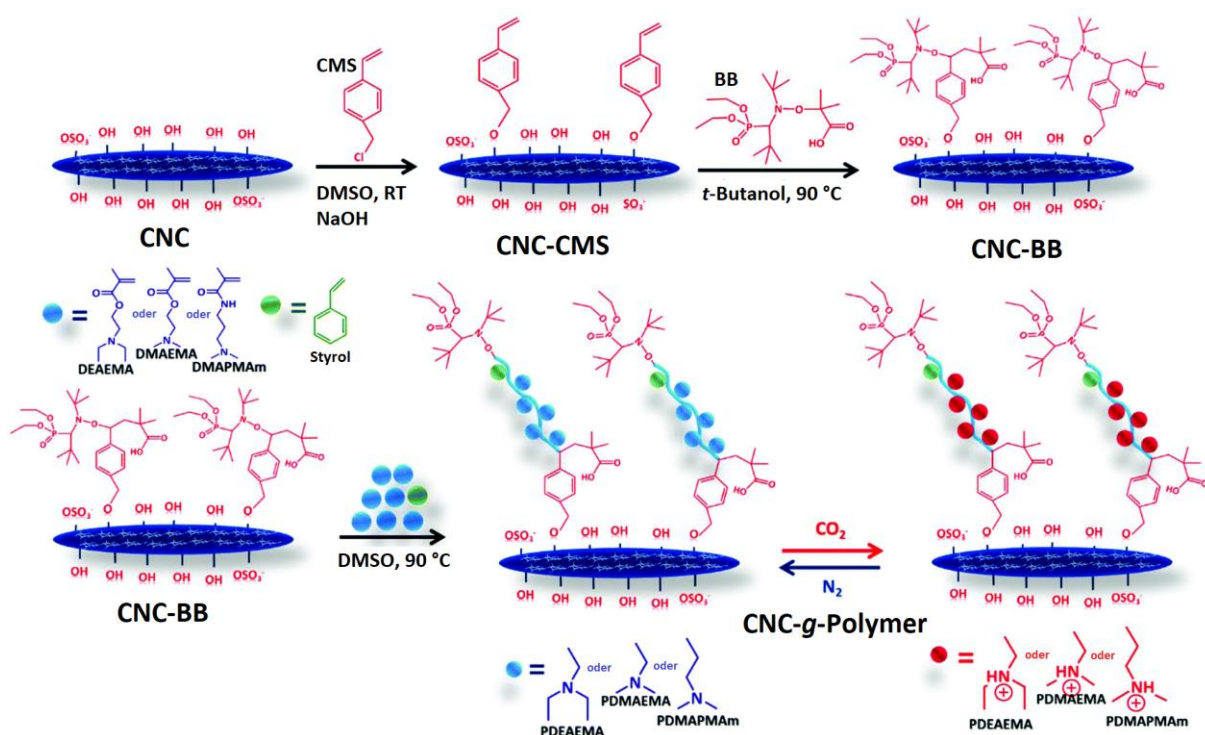
Substrat ausgehend von einer mit Initiator beschichteten Oberfläche stattfindet (Abbildung 26 b)). Dabei liegt die Stärke der *Grafting-from* Methode in den erhaltenen hohen Pfropfdichten, die ein Maß für die Gestalt der Polymere auf der Oberfläche darstellen. Während bei der ersteren *Grafting-to*-Methode nur niedrige Pfropfdichten erreicht werden können, liegt hier der Vorteil in der vor der eigentlichen Verankerung der Ketten liegenden Polymerisation. So können für jedes Monomer die etablierten Polymerisationsmethoden durchgeführt werden und die Polymere im Anschluss vollständig charakterisiert werden, was bei der *Grafting-from*-Strategie nur über Umwege möglich ist. Die niedrigere Dichte an gepackten Polymerketten auf der Oberfläche liegt an der sterischen Abschirmung der funktionellen Gruppen durch bereits gebundene Polymerketten, sowie des steigenden osmotischen Drucks der Polymerketten in Lösung.<sup>[25, 364-366]</sup> Die Immobilisierung von funktionellen Gruppen bzw. Initiatoren für die oberflächeninduzierten Polymerisationen hängt von der jeweiligen Substratoberfläche ab und fordert wiederum kompatible Gruppen, um mit den Funktionen der jeweiligen Oberflächen reagieren zu können. Besonders bedeutend sind dabei Silber- und Goldoberflächen, die mit der Reaktion von Thiolen kovalente Bindungen eingehen, während für Siliziumdioxidmaterialien Alkoxy- oder Chlorsilane als Endgruppen der Initiatoren Verwendung finden.<sup>[367, 368]</sup>

Wie bereits erwähnt, hängt die Gestalt und das Ausdehnungsverhalten verankerter Polymerketten von der Form des Substrates und vor allem auch von der Pfropfdichte  $\sigma$  und somit dem Abstand zweier benachbarter Ketten ab. Je nach Pfropfdichte und des verwendeten Lösungsmittels können sich entweder flache oder pilzförmige Polymerknäule oder bei sehr hohen Pfropfdichten Polymerbürsten ausbilden. Erste fundamentale Theorien und Betrachtungen von Polymerbürsten auf Oberflächen konnten von ALEXANDER und DE GENNES beschrieben werden. Für die näheren Beschreibungen sei hier auf die weiterführende Literatur verwiesen.<sup>[365, 366, 369-372]</sup> Grundlegend weicht die Gestalt von einer oberflächenverankerten Polymerkette in Lösung aufgrund der Wechselwirkung mit der Oberfläche und der eingeschränkten Beweglichkeit von der einer in Lösung befindlichen Kette ab. Die freie Energie solch verankerter Ketten besteht den Theorien nach aus zwei wesentlichen Beiträgen. Zum einen einer repulsiv wirkenden Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymeren, welche eine Streckung der Ketten bewirkt und der freien elastischen Energie, die den Entropieverlust aufgrund der durch die Kettenstreckung verminderte Anzahl an möglichen Konformationen beschreibt. Diese beiden Beiträge liegen in einer Polymerbürste unter verschiedenen Annahmen im Gleichgewicht, woraus ALEXANDER und DE GENNES einen linearen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der Bürste  $L$  mit dem Polymerisationsgrad  $N$  und der Pfropfdichte  $\sigma$  in Lösung folgerten (Gleichung 3).<sup>[365, 366, 372]</sup>

$$L \propto N\sigma^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Neben den theoretischen Beschreibungen von Polymeren auf Oberflächen, insbesondere der Polymerbürsten, konnten in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Polymeren auf die unterschiedlichsten Substrate aufgebracht werden. Im folgenden Abschnitt wird dabei vorrangig auf ausgewählte Beispiele eingegangen, in denen die funktionalen Polymere mittels oberflächeninitiiert Polymerisation (SI-Polymerisation, *surface-initiated*) immobilisiert werden konnten. Je nach verwendetem Monomer und chemischer Umgebungen im Reaktionssystem könnten die zu modifizierenden Substrate mit unterschiedlichen Initiatorgruppen funktionalisiert werden, sodass die „gewünschte“ Polymerisationsmethode verwendet werden kann. Die lebenden Polymerisationssysteme wie die ROMP<sup>[373-375]</sup> oder die kationische<sup>[376]</sup> und anionische Polymerisation sind im Vergleich zu den kontrolliert radikalischen Polymerisationsmethoden deutlich weniger im Fokus der Studien im Bereich der Oberflächenfunktionalisierung. Dies liegt zum Beispiel im Falle der anionischen Polymerisation an den extremen Anforderungen, welche nicht nur an die verwendeten Monomere, Lösungsmittel und Initiatoren, sondern auch an das zu modifizierende Substrat geknüpft sind. Nichtsdestotrotz werden auch hierfür einige Beispiele beschrieben, in denen bspw. siliziumbasierte Substrate zunächst mit einem Chlorsilan-Diphenylethylen-Initiator beschichtet und hiervon ausgehend die Polymerisation von Styrol mit *sec*-BuLi gestartet werden konnte.<sup>[377]</sup> Ebenfalls konnten in dieser Arbeit PS-*b*-PI Blockcopolymere mittels *Grafting-from* von einer mit einem Thiol-Diphenylethylen-Derivat beschichteten Gold-Oberfläche hergestellt werden. Ausgehend einer Diphenylethylen-Monolage konnten von QUIRK *et al.* mittels SI anionischer Polymerisation PI-*b*-PEO Blockcopolymere auf Siliziumwafer aufgebracht werden.<sup>[378]</sup> Auf PS-Partikel konnte von GALLEI *et al.* eine Schicht aus DMSB durch ringöffnende anionische Polymerisation aufgebracht und das Kristallisationsverhalten der PDMSB-Schale untersucht werden.<sup>[379]</sup> Auch das Fc-hauptkettenbasierte PFS konnte mittels SI anionischer Polymerisation auf PS-Partikel immobilisiert und in Fe/Si/C-Keramiken überführt werden.<sup>[380]</sup> Weitere Arbeiten der Modifizierung von Oberflächen mittels anionischer Polymerisationen beschreiben allerdings meist nur die Verwendung einfacher, klassischer Monomere wie Styrol.<sup>[381-385]</sup> Die mit Abstand gängigsten Polymerisationsmethoden zur Funktionalisierung von Oberflächen mit Polymeren mittels des *Grafting-from*-Ansatzes stellen die kontrolliert radikalischen Polymerisationen dar. Begründet wird dies im Vergleich zu den lebenden Polymerisationsmethoden durch eine deutlich höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und Verunreinigungen, sowie der großen Bandbreite an polymerisierbaren Monomeren.<sup>[25, 386, 387]</sup> Über die oberflächeninitiierte NMP konnten beispielsweise die unterschiedlichsten Partikelsubstrate mit Styrol und Styrolderivaten modifiziert werden, wobei auch einige andere Polymere beschrieben werden.<sup>[28, 388-391]</sup> Einheitliche PS-Bürsten konnten

von MAZUROWSKI *et al.* auf vollständig deuterierten organischen Nanopartikeln aufgebracht und die monodispersen Kern-Schale-Partikel mittels TEM und Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS, *small-angle neutron scattering*) charakterisiert werden.<sup>[392]</sup> GARCIA-VALDEZ *et al.* konnten vor kurzem die Immobilisierung von CO<sub>2</sub>- und pH-responsiven Polymeren wie PDMAEMA oder Poly(*N,N*-diethylamino)ethylmethacrylat (PDEAEMA) auf Cellulose-Nanokristallen (CNC, *cellulose nanocrystals*) mittels SI-NMP beschreiben und die Oberflächeneigenschaften der Nanokristalle durch Änderungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration oder pH-Werte reversibel schalten.<sup>[393]</sup> Das Synthesekonzept hierzu ist in (Schema 15) schematisch illustriert.



**Schema 15:** Synthesekonzept der oberflächeninitiierten NMP von verschiedenen CO<sub>2</sub>- und pH-responsiven Polymeren: Von der Funktionalisierung der Cellulose-Nanokristallen (CNC) mit einem NMP-Initiator (CNC-BB) und anschließender Polymerisation von DEAEMA, DMAEMA und (*N,N*-diethylamino)propylmethacrylamid (DMAPMam) (blaue Strukturformeln).<sup>[393]</sup> Mit Genehmigung verwendet aus Referenz [393]. Copyright © 2017, Royal Society of Chemistry.

Allerdings hat sich in den vergangenen zwei Jahrzehnten im Vergleich zur SI-NMP die SI-RAFT und vor allem die SI-ATRP zur meistgenutzten Polymerisationsmethode zur Modifizierung von Oberflächen mit Polymerbürsten entwickelt.<sup>[28, 387]</sup> Neben einfachen (Meth-)Acrylaten und anderen vinylischen Monomeren konnten auch komplexere Monomere als Polymerbürsten auf Oberflächen aufgebracht werden, wobei eine ausführliche Übersicht in einem *Review*-Artikel von der Arbeitsgruppe um KLOK aus dem Jahr 2017 gegeben wird.<sup>[387]</sup> Auch sei hier auf unterschiedlichste Polymerarchitekturen verwiesen, da nicht nur einfache Homopolymere, sondern auch mannigfaltige Strukturen generiert werden können. In den folgenden Beispielen

---

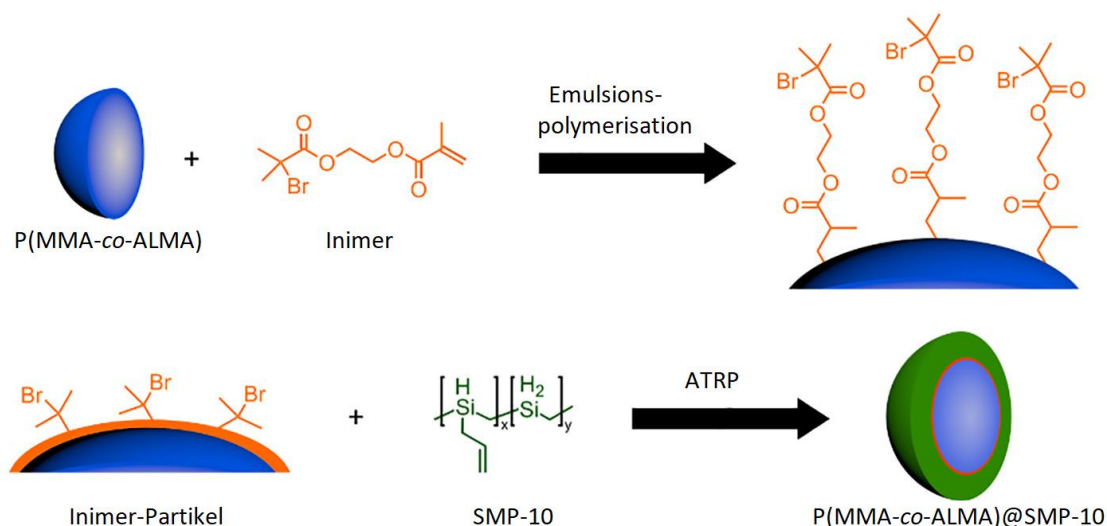
sollen einige dieser über SI-RAFT und SI-ATRP hergestellten Polymerbürsten auf unterschiedlichen Substraten abschließend vorgestellt werden, wobei der Fokus auf aktuellere Arbeiten von Stimulus-responsiven, vor allem hybriden und metallhaltigen Polymeren gelegt werden soll.

Im Bereich der Stimulus-responsiven Polymere finden sich eine ganze Reihe von Arbeiten mit oberflächengebundenen Polymeren auf den unterschiedlichsten Substraten. Dabei befasst sich die überwiegende Mehrheit mit den klassischen Stimuli wie der Temperatur oder dem pH-Wert.<sup>[387]</sup> PNIPAM und PDMAEMA zählen zu den bekanntesten Stimulus- bzw. thermoresponsiven Polymeren. Diese Polymere zeichnen sich durch eine untere kritische Löslichkeitstemperatur (LCST, *lower critical solution temperature*) von 32°C bzw. 50°C aus und finden auf unterschiedlichsten Oberflächen großes Interesse im Bereich der Sensorik, der Biomedizin und der Wirkstofffreisetzung.<sup>[394-399]</sup> Auch die pH-responsiven PMAA und PAA finden als auf Oberflächen gebundenen Polymerbürsten in einer Vielzahl an Arbeiten Anwendungen.<sup>[25, 387]</sup>

Bei Betrachtung der Literatur von anorganisch/organischer Polymerbürsten, die mittels *Grafting-from* auf Oberflächen aufgebracht worden sind, können deutlich weniger Beispiele aufgeführt werden. Eine der wenigen Klassen an hybriden Polymerbürsten stellen die siliziumhaltigen Polymere dar. (3-Methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxan (MAPOSS) konnte beispielsweise von CHEN *et al.* über eine SI-ATRP auf flache Si-Wafer aufgebracht und charakterisiert werden.<sup>[400]</sup> Die chemische Zusammensetzung der Oberfläche konnte mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) untersucht und die theoretischen Erwartungen bestätigt werden, während Kontaktwinkelmessungen zur Beschreibung der Benetzbarkeit der Oberfläche ein im Vergleich zum ursprünglichen Si-Wafer extrem hydrophobes Verhalten zeigten. Hybride, magnetische Organosilikananopartikel auf Basis von Eisennanopartikeln und einer modifizierten Polymerbürstenschale aus PMAPOSS konnten von GU *et al.* ebenfalls über eine SI-ATRP beschrieben werden.<sup>[401]</sup> Wie in Schema 16 illustriert konnten präkeramische Kern-Schale-Partikel mit einer carbosilanbasierten Schale von VOWINKEL *et al.* über die Kombination aus Emulsionspolymerisation, zur Synthese des Kerns, und SI-ATRP, zur Aufbringung der Schale, hergestellt werden.<sup>[402]</sup> Die erhaltenen Partikel konnten letztlich zur Generierung von freistehenden, porösen Keramiken mit geordneter Struktur verwendet werden.

Im Bereich der metallhaltigen Polymere, die über oberflächeninitiierte Polymerisationen auf Substrate aufgebracht werden konnten, gibt es bis auf wenige Ausnahmen wie die SI-ATRP eines cobaltbasierten Monomers auf organische Polymerpartikel nur Fc-basierte Beispiele.<sup>[403]</sup>



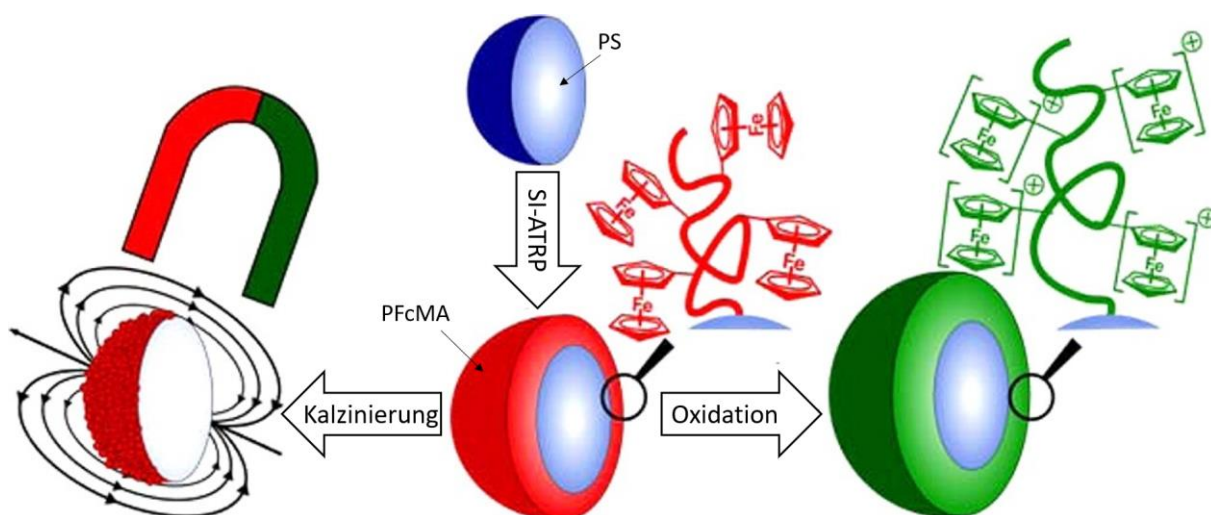


**Schema 16:** Funktionalisierung der Kern-Partikel aus PMMA und Polyallylmethacrylat (PALMA) mit dem ATRP-Inimer (orange) mittels Emulsionspolymerisation und SI-ATRP von SMP-10 zur Herstellung der präkeramischen Kern-Schale-Partikel  $P(\text{MMA-co-ALMA})@\text{SMP-10}$ .<sup>[402]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [402]. Copyright © 2018, Elsevier Ltd.

Wie bereits in Kapitel 2.5 beschrieben, zeichnen sich Polymere auf Basis von Ferrocen durch ihre exzellente Kombination aus redoxresponsiven, präkeramischen, optoelektronischen und halbleitenden Eigenschaften aus, die sie für eine große Anzahl an denkbaren Anwendungsmöglichkeiten besonders attraktiv machen. In Verbindung mit Substraten entstehen völlig neuartige, „smarte“ Materialien, welche die potentielle Herstellung selbstreinigender Oberflächen, Geräte für die Sensorik und Mikrofluidik oder Katalysatoren ermöglichen.<sup>[40]</sup>

Der Einfluss unterschiedlicher Seitenkettenlängen zwischen den Ferroceneinheiten und dem Polymethacrylat-Rückgrat auf die Struktur der Polymerbürsten und Redox Eigenschaften wurde von GAN *et al.* untersucht.<sup>[404]</sup> Hieraus folgerten die Autoren, dass Bürsten mit kurzen Seitenketten in ihren Systemen aufrecht stehen und ein stabileres bzw. starrereres Verhalten zeigen als vergleichbare Fc-basierte Bürsten mit langen Seitenketten. In einer Folgearbeit konnten ebenfalls hinsichtlich der Seitenkette unterschiedliche Polyferrocenylmethacrylate mit variierenden Schichtdicken der Bürsten auf ITO (Indiumzinnoxid) mittels SI-ATRP aufgebracht und der Ladungstransport bzw. der zugrundeliegende Mechanismus (*tunneling* vs. *hopping*) zwischen der ITO- und einer zweiten aufgelegten  $\text{GaO}_x/\text{EGaIn}$ -Elektrode (eutektisches Gallium-Indium) untersucht werden.<sup>[405]</sup> Darüber hinaus konnte wie bereits beschrieben FS-Monomer über die anionische Polymerisation auf PS-Partikel aufgebracht werden.<sup>[380]</sup> PFS konnte zudem in weiteren Arbeiten auf Oberflächen immobilisiert werden, wobei es sich vorrangig um *Grafting-to*-Strategien handelte.<sup>[406-409]</sup> FMMA, welches ebenfalls über die anionische Polymerisation zugänglich ist, konnte über die kontrollierte SI-ATRP auf ITO-, Gold- oder

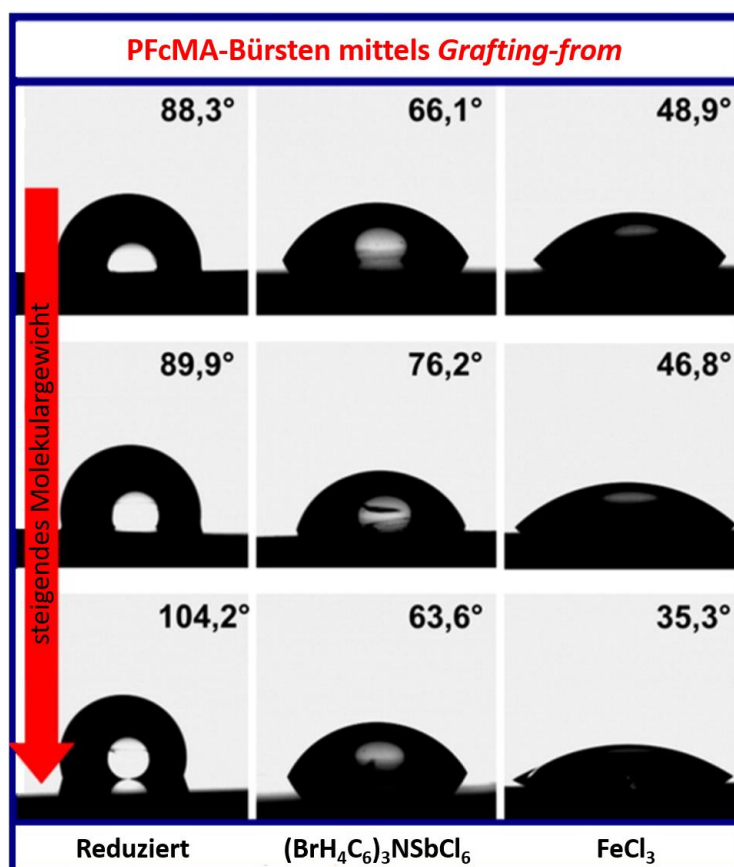
Glaskohlenstoffsubstrate aufgebracht und für elektrochemische Untersuchungen als mögliche Anwendung in der Biosensorik verwendet werden.<sup>[410-413]</sup> Ebenfalls auf ITO-Substrate, aber auch auf organischen Partikeln, Siliziumwafern, mesoporösem Silika oder mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen modifiziert mit Goldnanopartikeln konnten Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat) (PFcMA)-Bürsten über die SI-ATRP immobilisiert werden.<sup>[332, 414-418]</sup> MAZUROWSKI *et al.* beschreiben die Synthese von wohldefinierten PFcMA-Bürsten auf quervernetzten Polystyrol-Nanopartikeln. Verschiedene Konformationen der Polymere von pilzartigen bis hin zu dicht gepackten Bürsten konnten durch Variation der Menge an Oberflächeninitiator erhalten werden.<sup>[332]</sup> Das Redoxverhalten der Kern-Schale-Partikel konnte ebenfalls untersucht werden, wobei eine Quellung der Partikel bis auf den doppelten Durchmesser im oxidierten Zustand beobachtet wurde. Nach thermischer Behandlung konnten die Partikel in ferromagnetische, kolloidale Eisenoxidmaterialien überführt und charakterisiert werden (vgl. Abbildung 27).



**Abbildung 27:** Illustrierte Darstellung der SI-ATRP auf PS-Nanopartikel zur Immobilisierung von PFcMA. Neben dem Redoxverhalten der Polymere (Oxidation der Ferroceneinheiten mit einhergehender Quellung der Kern-Schale-Partikeln) konnte von MAZUROWSKI *et al.* die thermische Überführung in magnetische Partikel durchgeführt und untersucht werden.<sup>[332]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [332]. Copyright © 2012, American Chemical Society.

Neben den präkeramischen Eigenschaften von Polymeren auf Basis von Ferrocen rührt die enorme Attraktivität der Makromoleküle vor allen in den redoxaktiven Eigenschaften. Diese konnten ELBERT *et al.* in Studien zur Untersuchung der Benetzbarkeit von Oberflächen ausnutzen, wobei die Substrate zuvor mit unterschiedlichen Fc-haltigen Polymeren modifiziert wurden.<sup>[415]</sup> Alkoxysilan-endfunktionalisierte Polyvinylferrocene (PVFc) konnten zu diesem Zweck über den *Grafting-to*-Ansatz auf Siliziumwafer aufgebracht werden, während PFcMA über zuvor mit Initiator beschichtete Si-Substrate mittels SI-ATRP immobilisiert werden konnte.

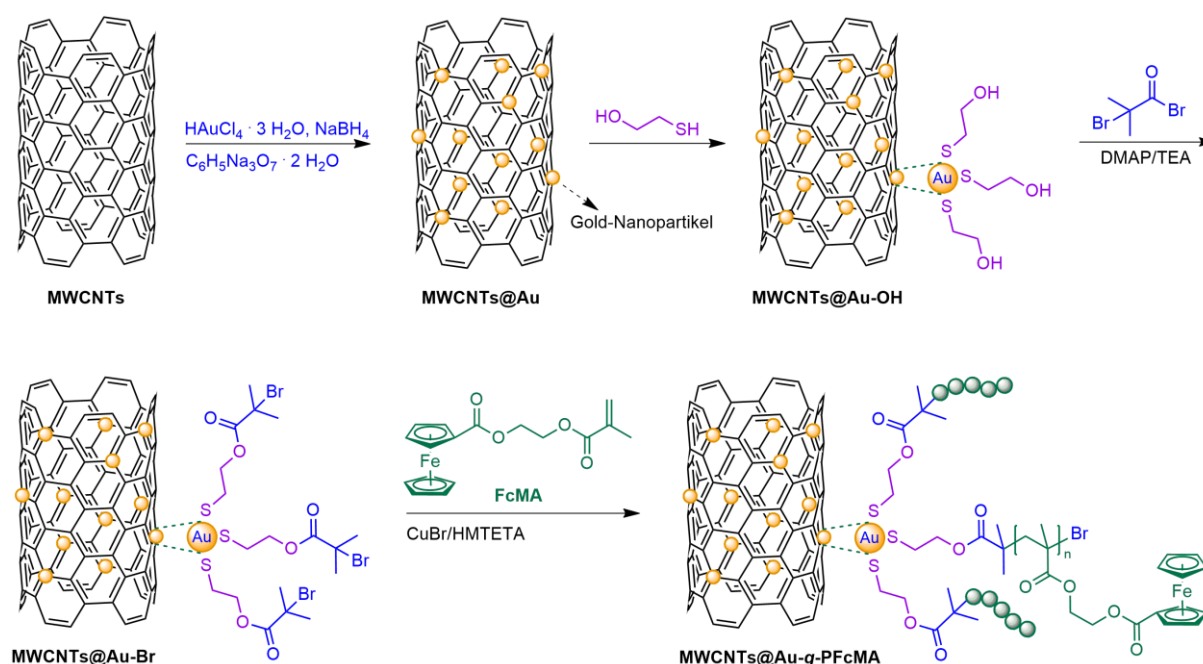
Die Benetzbarkeit der modifizierten Oberflächen wurde daraufhin mittels Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit der Molekulargewichte und des Oxidationszustandes von Eisen untersucht. Die ursprünglich hydrophilen Si-Waferoberflächen ( $64^\circ$  ohne Plasmabehandlung) konnten durch das Aufbringen der Polymere in hydrophobe Materialien mit Kontaktwinkeln von etwa  $90^\circ$  umgewandelt werden. Im Falle der PVFc-beschichteten Substrate konnte nach chemischer Oxidation mit verschiedenen Oxidationsmitteln der Kontaktwinkel der aufliegenden Wassertropfen um  $25^\circ$  gesenkt werden. Deutlich größere Unterschiede konnten dagegen bei den PFcMA-modifizierten Si-Wafern beobachtet werden. Hier konnten in Abhängigkeit der Polymerisationsgrade eine zunehmende Differenz der Kontaktwinkel vor und nach der Oxidation mit zunehmendem Molekulargewicht der Polymerketten, wie in Abbildung 28 gezeigt, beobachtet werden. Mit einem Unterschied von  $70^\circ$  zwischen den reduzierten und oxidierten PFcMA-Bürsten konnte die größte Spanne in der Polarität der Oberfläche bei den Bürsten mit dem höchsten Molekulargewicht bestimmt werden. Darüber hinaus zeigt auch die Wahl des Oxidationsmittels einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Kontaktwinkel.



**Abbildung 28:** Kontaktwinkel von Wassertropfen auf mit PFcMA-Bürsten beschichteten Si-Substraten mit unterschiedlichen Molekulargewichten, sowie nach Oxidation der Ferroceneinheiten mit (BrH<sub>4</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>NSbCl<sub>6</sub> (Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonat) oder FeCl<sub>3</sub> (Eisen(III)chlorid).<sup>[415]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [415]. Copyright © 2013, American Chemical Society.



Für die Sensorik von gesundheitsschädlichen Pestiziden, konnte WEI *et al.* erst kürzlich die Synthese von PFcMA-Bürsten auf Goldnanopartikeln beschreiben, die wiederum vor der Funktionalisierung in mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen eingelassen wurden (vgl. Schema 17).<sup>[418]</sup> Neben der ausführlichen (elektrochemischen) Charakterisierung der anorganisch-organischen Nanohybriden konnten hergestellte Elektroden für die Sensorik von Trichlorfon-Rückständen, ein Pflanzenschutzmittel bzw. Insektizid aus der Klasse der Phosphonate, aus Lebensmitteln eingesetzt werden, wodurch sich weitere Entwicklungen in dem Bereich der Lebensmittelüberwachung erhofft werden.



**Schema 17:** Illustrierte Darstellung der Modifikation von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT, *multi-walled carbon nanotubes*) mit Goldnanopartikeln, welche zusätzlich mit einem ATRP-Initiator und der anschließenden Polymerisation von FcMA über die SI-ATRP mit Polymerbürsten beschichtet werden konnten.<sup>[418]</sup> In Anlehnung reproduziert und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [418]. Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry.

Zusammenfassend können auf Oberflächen immobilisierte Polymere die Eigenschaften der darunterliegenden Materialien grundlegend ändern, wofür nur wenige Nanometer an Filmdicken nötig sind. Seien es Stimulus-responsive Polymere im Allgemeinen, die beispielsweise die Benetzbarkeit und somit die Polarität der Oberflächen reversibel schalten können oder präkeramische Polymere, die nach thermischer Behandlung der Kompositmaterialien in funktionale Keramiken überführt werden können. Speziell im Bereich der Fc-haltigen Polymerbürsten wurden bereits verschiedene Substrate für die unterschiedlichsten Anwendungen wie der Sensorik, Separation oder der Wirkstofffreisetzung erfolgreich modifiziert, wobei es über die *Grafting*-Strategien hinaus noch weitere

---

Möglichkeiten der Oberflächenfunktionalisierung wie die Schicht-für-Schicht Methode (LbL, *layer-by-layer*) existieren auf die hier nur weiterführend verwiesen sei.<sup>[40, 43, 245]</sup>

---

### 3. Aufgabenstellung

---

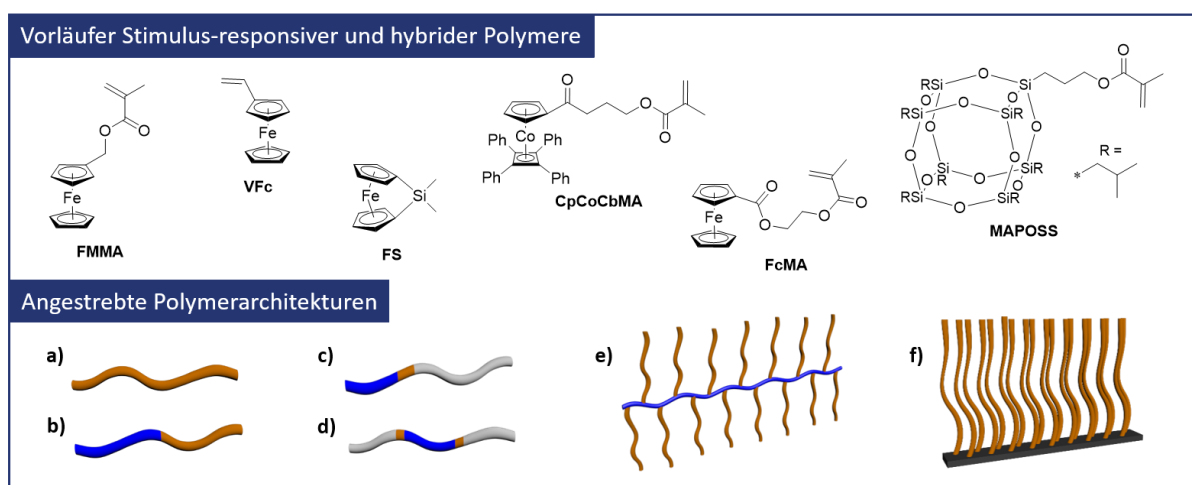
Die Synthese definierter, hybrider und besonders metallhaltiger Polymere ist trotz der vielfältigen Eigenschaften und den daraus resultierenden potentiellen Anwendungsmöglichkeiten noch immer an Herausforderungen geknüpft. Wenngleich das wissenschaftliche Interesse im vergangenen Jahrzehnt deutlich gestiegen ist, bedarf es weiterer Anstrengungen, neue Strategien und Methoden zu entwickeln, um das Potential der Polymere als Bulk- oder Kompositmaterialien hin zu funktionalen Werkstoffen zu etablieren und weiter zu steigern.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten im Hinblick auf die Anwendung hybrider Polymere als Ausgangsstoff für eben solche funktionalen Materialien variierende Polymerarchitekturen synthetisiert und ausführlich charakterisiert werden. Vordergründig sollten hierbei definierte metallhaltige Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen als Modellpolymere hergestellt werden. Als Synthesemethoden für die gewählte Aufgabenstellung sollten die lebende anionische und die kontrollierte, radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) verwendet werden. Mit Vinylferrocen (VFc), Ferrocenylmethylemethacrylat (FMMA), und 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS) sollten hauptsächlich Monomere auf Basis von Ferrocen synthetisiert und mit rein organischen Monomeren in die entsprechenden Polymerstrukturen umgewandelt werden. Vorrangig sollten Blockcopolymere mit variierender Anzahl an Segmenten und klassische Diblockcopolymere mit lateral angebundenen Metallopolymeren als Zielstrukturen hergestellt werden. Ein besonderes Augenmerk sollte in die Untersuchung des strukturgebenden Verhaltens der Polymere auf der Nanometerskala in der Bulkphase gelegt werden. Dieses sollte hierbei mittels elektronenmikroskopischer Verfahren und Streuexperimenten charakterisiert werden. Die daraus resultierenden Möglichkeiten zur Verwendung als geordnete präkeramische und mitunter poröse Stimulus-responsive Materialien sollte abschließend evaluiert werden.

Neben den Fc-haltigen Polymeren sollte auch ein neutrales, cobaltbasiertes Methacrylat (CpCoCbMA) hergestellt und zu Homo- und Blockcopolymeren mittels (kontrollierter) radikalischer Polymerisation umgesetzt werden. Trotz der interessanten elektrochemischen und präkeramischen Eigenschaften wird dieser Klasse der metallbasierten Polymere im Vergleich zu den Fc-haltigen Verwandten weit weniger Beachtung in der aktuellen Forschung geschenkt. Folglich sollten neben klassisch polymeranalytischen Verfahren, die für ähnliche Systeme bereits bekannt sind, die Polymere auf ihre (reversiblen) elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Die nach thermischer Behandlung erhaltenen Keramiken sollten weiter mittels Röntgenbeugung charakterisiert und ihre magnetischen Eigenschaften evaluiert werden.

Die Modifizierung von (biobasierten) Oberflächen mit funktionalen Polymeren zur gezielten Manipulation oder Verbesserung der Oberflächeneigenschaften spielt nicht nur zur Herstellung selbstreinigender Materialien eine wichtige Rolle, sondern wird in Zukunft aufgrund steigender Ressourcenknappheit und dem Drang nach immer intelligenteren Werkstoffen einen Forschungsschwerpunkt darstellen. Als zusätzliches Aufgabenpaket sollte deshalb im Rahmen dieser Arbeit die Immobilisierung hybrider Polymere auf Cellulose-basierten, porösen Substraten mittels *Grafting-from*-Strategien durchgeführt und untersucht werden. Zum einen sollte das POSS-basierte Methacrylat (3-(Methacryloxypropyl) heptaisobutyl-T8-silsesquioxan) (MAPOSS) mittels oberflächeninduzierter ATRP (SI-ATRP) auf kommerziell erhältlichen Filterpapieren aufgebracht und die nach thermischer Behandlung erhaltenen keramischen Materialien charakterisiert werden. Die Immobilisierung des Fc-basierten Methacrylats (2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat) (FcMA) auf Papiersubstrate sollte ebenfalls über die SI-ATRP realisiert werden. Neben der Keramisierung sollten die mit redoxaktiven Ferroceneinheiten modifizierten Papiere auch im Hinblick auf ihre schaltbare Benetzbarkeit zwischen hydrophoben und hydrophilen Zuständen untersucht werden.

Zusammengefasst sollten, wie in Abbildung 29 gezeigt, hybride, vorrangig Fc-basierte Monomere synthetisiert und mittels anionischer oder kontrolliert radikalischer Polymerisationsmethoden in unterschiedlichste Polymerarchitekturen überführt oder auf Oberflächen immobilisiert werden. Neben klassischer Polymeranalytik sollten die synthetisierten Polymere und modifizierten Oberflächen je nach Aufgabenstellung mit einer Reihe unterschiedlichster Analyseverfahren charakterisiert werden. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse an neuen (nano-)strukturierten und funktionalen Materialien sollten letztendlich zur Evaluation von potentiellen Anwendungsbereichen herangezogen werden.



**Abbildung 29:** Oben: Strukturformeln hybrider Polymervorläufer, welche Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind: Ferrocenylmethacrylat (FMMA), Vinylferrocen (VFc), 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS), CpCoCbMA als cobaltbasiertes Methacrylat, 2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat (FcMA) und (3-(Methacryloxypropyl) heptaisobutyl-T8-silsesquioxan) (MAPOSS). Unten: Angestrebte Polymerarchitekturen von Homo- und Blockcopolymeren (a, b), über Multiblockcopolymeren (c, d), Graftpolymeren (e) und auf Oberflächen immobilisierte Polymere (f).

---

## 4. Kumulativer Teil der Arbeit

---

Die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse sind bereits in ausgewählten Fachjournals publiziert und werden nach einer kurzen Zusammenfassung in den folgenden sechs Unterkapiteln vorgestellt. Hierbei befassen sich die Abschnitte 4.1 bis 4.3 mit der Synthese Fc-haltiger linearer und verzweigter Polymerarchitekturen und deren strukturbildendes Verhalten in der Bulkphase. Zusätzlich wird in der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 4.1 das Potential des mikrophasenseparierten Polymers als Templat für redoxresponsive, geordnete und gleichzeitig poröse Materialien aufgezeigt. In Abschnitt 4.4 liegt der Fokus auf der Synthese cobalthaltiger (Blockco-)Polymere und deren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Die beiden abschließenden Arbeiten befassen sich mit der Oberflächenfunktionalisierung von Cellulose-basierten Materialien mit POSS- und Fc-haltigen Polymeren mittels oberflächeninduzierter Polymerisation, sowie der Charakterisierung der erhaltenen Materialien.

### 4.1. Metallpolymerbasierte Blockcopolymere zur Herstellung von porösen und redoxresponsiven Materialien

Metallbasierte Polymere rücken seit der jüngeren Vergangenheit immer häufiger in den Fokus der Polymer- und Materialwissenschaften. Dies liegt an der einzigartigen Kombination von redoxschaltbaren, halbleitenden, katalytischen, photophysikalischen und optoelektronischen Eigenschaften und den daraus resultierenden Anwendungsmöglichkeiten liegt.<sup>[207]</sup> Dabei spielen Polymere auf Basis von Ferrocen eine besondere Rolle und weisen mit Ferrocen und Ferrocenium ein besonders gut untersuchtes Redoxpaar auf. Darüber hinaus stellen Fc-haltige Polymere in Kombination mit Blockcopolymeren eine hervorragende Möglichkeit dar, um als Template in der Nanolithographie zu dienen oder Anwendungen in der gezielten Wirkstofffreisetzung, der selektiven Separation von Targetmolekülen oder in Membranen zur Kontrolle des Wasserflusses zu finden.<sup>[41, 72, 224, 347]</sup>

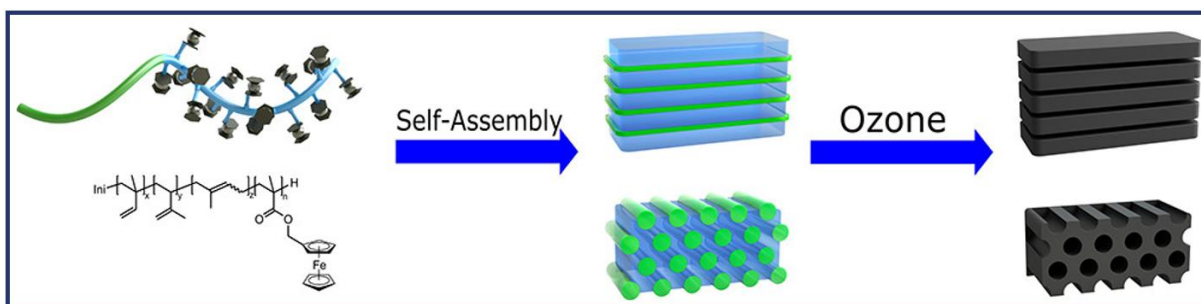
In diesem Abschnitt werden die Synthesen von Blockcopolymeren basierend auf Isopren (I) und Ferrocenylmethacrylat (FMMA) demonstriert, welche eingesetzt werden können, um hochgeordnete, poröse Materialien zu generieren. Hierfür wurden mittels sequentieller anionischer Polymerisation die jeweiligen Blockcopolymere mit unterschiedlichen Zusammensetzungen synthetisiert und polymeranalytisch charakterisiert. Darüber hinaus konnten ABA-Triblockcopolymere mit FMMA als jeweils endständiges Segment A hergestellt und ebenfalls charakterisiert werden. Alle synthetisierten (Tri-)Blockcopolymere weisen eine deutliche Mikrophasenseparation auf, sodass speziell für die reinen Blockcopolymere die

---

gängigen, nanoskaligen Kugel-, Zylinder-, und Lamellenmorphologien hergestellt und mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS) charakterisiert werden konnten. Durch selektiven Abbau des PI-Segments mittels Ozonolyse konnten unter Erhalt der Blockcopolymermorphologie hochgeordnete, poröse Materialien hergestellt und mittels TEM- und Rasterelektronenmikroskopie (REM) analysiert werden.

Zusätzlich konnten die neu hergestellten metallbasierten Blockcopolymere mittels Tauchbeschichtung als Film auf Cellulose-basierte Substrate aufgebracht werden. Auch hier wurde eine Mikrophasenseparation beobachtet. Ebenfalls gelang es, die PI-Domänen mittels Ozonolyse und anschließend Herauslösen der gebildeten PI-Fragmente zu entfernen, sodass poröse Oberflächen hergestellt werden konnten. Unterschiede in der Oberflächenbenetzbarkeit bedingt durch die veränderte Porosität und anschließender chemischer Oxidation der redoxresponsiven Ferroceneinheiten konnten durch Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden.

Diese Arbeit zeigt zusammengefasst, dass Blockcopolymere mit abbaubaren Segmenten genutzt werden können, um auf der Nanometerskala hochgeordnete, poröse Materialien zu generieren. Die unter der gleichzeitigen Verwendung von redoxaktiven, präkeramischen Polymeren erzeugten Materialien können als mögliche Plattform für magnetische, geordnete Keramiken oder redoxgesteuerte Separationsdevices auf Basis von Papier dienen.



**Abbildung 30:** *Table of Content* Grafik zu "Metallopolymerbasierte Blockcopolymere zur Herstellung von porösen und redoxresponsiven Materialien". Mit Genehmigung aus Referenz [419] übernommen.<sup>[419]</sup> Copyright © 2018, American Chemical Society.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES veröffentlicht:

C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, "Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 4018-4030.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1021/acsami.7b18014) verfügbar.

Publiziert von der American Chemical Society – © 2018 – mit Genehmigung verwendet.



# Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials

Christian Rüttiger,<sup>†</sup> Hanna Hübner,<sup>†</sup> Sebastian Schöttner,<sup>†</sup> Tamara Winter,<sup>†</sup> Gennady Cherkashinin,<sup>‡</sup> Björn Kuttich,<sup>§</sup> Bernd Stühn,<sup>§</sup> and Markus Gallei<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany

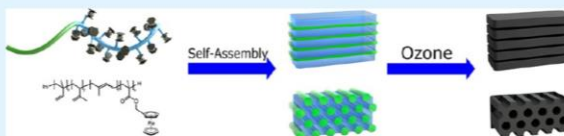
<sup>‡</sup>Surface Science Group, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Otto-Berndt-Str. 3, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>§</sup>Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8, D-64289 Darmstadt, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Metallopolymers are a unique class of functional materials because of their redox-mediated optoelectronic and catalytic switching capabilities and, as recently shown, their outstanding structure formation and separation capabilities. Within the present study, (tri)block copolymers of poly(isoprene) (PI) and poly(ferrocenylmethyl methacrylate) having different block compositions and overall molar masses up to 328 kg mol<sup>-1</sup> are synthesized by anionic polymerization. The composition and thermal properties of the metallopolymers are investigated by state-of-the-art polymer analytical methods comprising size exclusion chromatography, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis. As a focus of this work, excellent microphase separation of the synthesized (tri)block copolymers is proven by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, small-angle X-ray scattering measurements showing spherical, cylindrical, and lamellae morphologies. As a highlight, the PI domains are subjected to ozonolysis for selective domain removal while maintaining the block copolymer morphology. In addition, the novel metalloblock copolymers can undergo microphase separation on cellulose-based substrates, again preserving the domain order after ozonolysis. The resulting nanoporous structures reveal an intriguing switching capability after oxidation, which is of interest for controlling the size and polarity of the nanoporous architecture.

**KEYWORDS:** metallopolymers, block copolymers, morphology, stimuli-responsive polymers, porous materials



## INTRODUCTION

In the recent past, polymers and block copolymers (BCPs) featuring metal centers as integrated part of the polymer chain attracted enormous attention because of their excellent combination of redox-mediated switching capabilities, improved mechanical properties, semiconductivity, and photo-physical, optoelectronic, and catalytic properties and separation capabilities.<sup>1–10</sup> In general BCPs, which consist of two or more polymer segments covalently connected to each other, are capable of self-organization and are excellent materials for the creation of tailor-made nanostructures in the bulk state or in selective solvents.<sup>11–17</sup> Therefore, the applications for block copolymers are manifold and range, e.g., from fields of nanolithography, drug delivery, to separation technologies.<sup>17–24</sup>

Furthermore, the so-called stimuli-responsive polymers, i.e., polymers, which are able to change their conformation, solubility, or even break or form new covalent bonds upon an applied external stimulus, have attracted significant attention in the last decade.<sup>25–31</sup> Among the broad variety of stimuli-responsive mechanisms, the redox reactions of metal-containing polymers, also referred to as metallopolymers, induced by the addition of oxidation or reducing agents or by applying

electrical potentials are much less investigated. Especially the ferrocene/ferrocenium redox couple in metallopolymers has attracted significant interest because of the reversible (electro)-chemical switching capability between a rather hydrophobic ferrocene and comparably hydrophilic ferrocenium moieties.<sup>32–36</sup> The ferrocene motif can either be an integral part of the polymer backbone or laterally bonded to the polymer chain. A synthetic breakthrough for the preparation of switchable ferrocene-containing polymers with the metal centers as part of the polymer main chain was the ring-opening polymerization of strained ansa-metallocenophanes found by Manners and co-workers,<sup>37–41</sup> but also side-chain containing ferrocene polymers attracted enormous attention for a manifold applications in the recent past. As one example for a side-chain containing ferrocene polymer, Pittman and co-workers succeeded to (co)polymerize ferrocenyl (meth)acrylates already in the 1970s.<sup>42,43</sup> However, the success to produce well-defined metallopolymers and block copolymers thereof

Received: November 26, 2017

Accepted: January 9, 2018

Published: January 9, 2018

featuring narrow molecular weight distributions was rather limited. In some more recent studies, the ferrocenylmethyl methacrylate monomer (FMMA) was polymerized using anionic polymerization protocols yielding high-molar mass polymers up to  $180 \text{ kg mol}^{-1}$  featuring low polydispersities ( $D \leq 1.05$ ), block copolymer architectures, and star-branched metallopolymer architectures.<sup>44–47</sup> Excellent reviews in the field of main-chain and side-chain containing metallopolymers are given by Zhou et al.,<sup>41</sup> the Tang group,<sup>48–50</sup> and other authors.<sup>6,51</sup> In some more recent studies, the switching capability of porous ferrocene-containing polymers and BCP architectures has been advantageously used for redox-triggered release of payloads from metallopolymer capsules,<sup>52–55</sup> for controlled ion permeation<sup>56</sup> and for flux control in metallopolymer membranes.<sup>57–59</sup> To the best of our knowledge, the preparation of a porous switchable block copolymer-templated structure based on side-chain ferrocene-containing block copolymers has not been reported yet.

Within the present study block copolymers consisting of poly(isoprene) (PI) and poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA) and symmetrical ABA triblock copolymers having different block compositions are synthesized by means of sequential living anionic polymerization. The diblock and triblock copolymers are investigated with respect to their microphase separation to gain access to spherical, cylindrical, and lamella morphologies at the nanometer scale. It is shown that ozone treatment enables the selective removal of poly(isoprene), which leads to nanoporous metallopolymer structures templated by the block copolymers. Moreover, the microphase separation is evidenced on cellulose-based substrates, again preserving the pristine block copolymer domains after ozonolysis. The resulting nanoporous structures feature a redox-triggered switching capability, which can be used for controlling the size and polarity of the obtained smart metallopolymer-derived surfaces.

## ■ EXPERIMENTAL DETAILS

**Materials.** All of the solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MA), Fisher Scientific (Hampton, NH), and ABCR (Karlsruhe, Germany) and used as received unless otherwise stated. The deuterated solvents were purchased from Sigma-Aldrich. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone before the addition of 1,1-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryotransfer. Isoprene was dried by stirring over calcium hydride ( $\text{CaH}_2$ ) or triethylaluminum and cryotransferred before use. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in a small amount of freshly distilled THF and treated with *sec*-butyllithium. After stirring at room temperature for 1 h, THF was removed in vacuo and dried LiCl was transferred and stored in a glovebox. DPE was dried by adding a small amount of *n*-BuLi followed by cryotransfer. Ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) was synthesized according to previous literature and purified for anionic polymerization by sublimation.<sup>44</sup> Commercially available paper disks (grade 3 hw, Munktell, Ahlstrom) were used as paper substrates featuring diameters of 90 mm and a grammage of  $65 \text{ g m}^{-2}$ . The paper disks are composed of bleached  $\alpha$  cellulose consisting of pine and spruce fibers featuring a porosity of 8–12  $\mu\text{m}$ . All of the syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen or argon using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a coldwell apparatus.

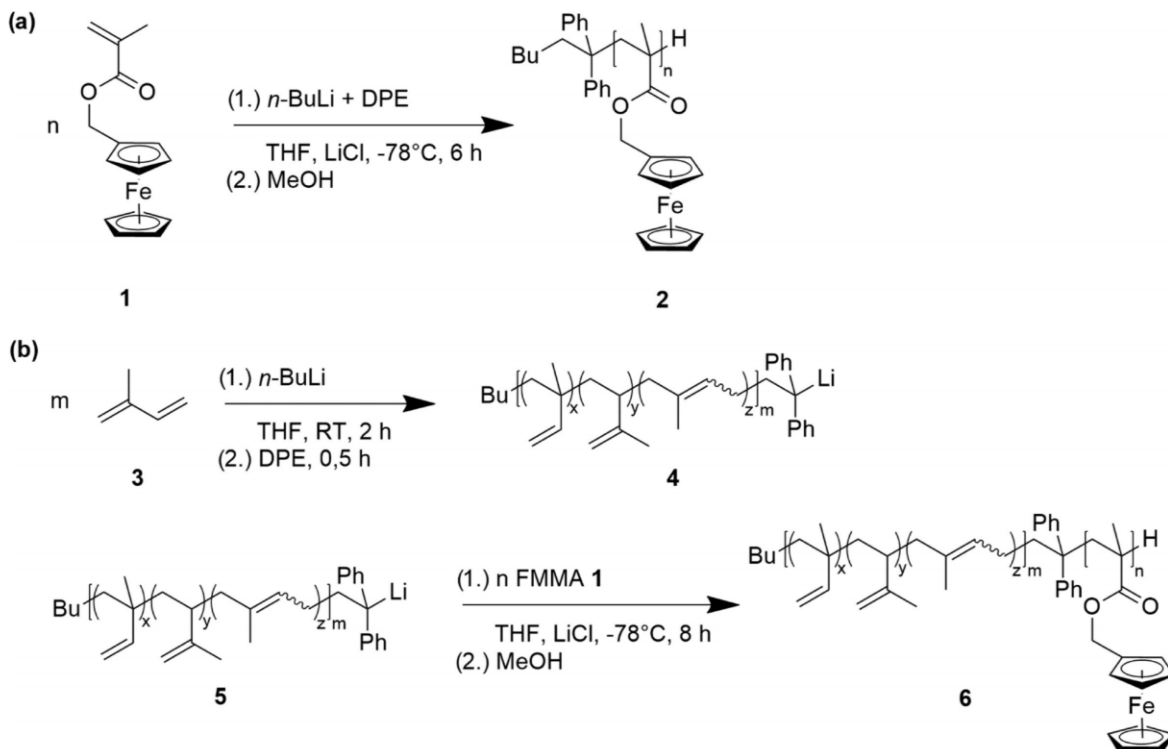
**Methods.** The NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 300 spectrometer (Billerica, MA) working at 300 MHz ( $^1\text{H}$  NMR). The NMR chemical shifts are referenced relative to the used solvent. Standard size exclusion chromatography (SEC) was performed with a system composed of a 1260 IsoPump-G1310B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA), a 1260 VW detector (G1314F) at 254 nm (Agilent

Technologies) and a 1260 RI detector (G1362A) at 30  $^\circ\text{C}$  (Agilent Technologies), THF as the mobile phase (flow rate  $1 \text{ mL min}^{-1}$ ) on a SDV column set from polymer standard service (PSS, Mainz, Germany) (SDV  $10^3$ , SDV  $10^5$ , SDV  $10^6$ ). Calibration was carried out using PS standards (from PSS). Size-exclusion chromatography multiangle laser light scattering (SEC-MALLS) was performed using a light-scattering detector SLD7000-BI-MwA at 633 nm (Brookhaven Instruments, Holtsville, NY). For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC UniChrom 8.2 was used. For determining the thermal properties of the synthesized polymers, differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 (Columbus, OH) in a temperature range of  $-100$  to  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  under nitrogen atmosphere. Thermogravimetric analysis (TGA) was applied by using a Mettler Toledo TGA-2 (Columbus, OH) with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  in a range of  $30$ – $600 \text{ }^\circ\text{C}$  in a nitrogen or air atmosphere. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out using a Zeiss EM 10 electron microscope (Oberkochen, Germany) operating at 60 kV with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle, Morrenweis, Germany) in bright field mode or a JEOL JEM-2100F microscope (JEOL, Tokyo, Japan) equipped with a field emission gun operating at a nominal acceleration voltage of 200 kV. The 2100F was operated in a scanning TEM (STEM) mode. The samples were investigated using a JEOL single tilt holder. The energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) data were collected with an Oxford X-Max 80 TEM Si-drift detector (Oxford Instruments GmbH, Wiesbaden, Germany). For scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) a FEI/Philips XL30 FEG (Philips, Amsterdam, The Netherlands) with accelerating voltages between 5 and 30 kV was used. The SEM samples were coated with gold for 100 s at 30 mA using a Quorum Q300T D sputter coater (Lewes, U.K.). Small-angle X-ray scattering (SAXS) was performed using a laboratory setup (Molecular Metrology, Northampton, MA). We used the  $K_\alpha$ -line of a copper X-ray tube with a wavelength of  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  monochromated and focused by a X-ray mirror and collimated by a pinhole collimation system. Data were recorded on a two-dimensional multiwire detector. Because all of the samples' scattered isotropically data were radially averaged resulting in intensity versus magnitude of the scattering vector  $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ , with  $2\theta$  denoting the scattering angle. With the given sample-detector distance of 1.5 m, the accessible range of scattering vectors was  $0.007 \leq q \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . The  $q$ -scaling was calibrated by measuring silver behenate. The sample holder was sealed by aluminum foil. Therefore, the empty but aluminum-sealed sample holder was also measured and subtracted from the obtained data. Ozonolysis of the studied films were performed in an ozone test system SIM 6000 from Anseros (Tübingen, Germany), consisting of an ozone analyzer MP-6060, an ozone generator COM-GD-J, a proportional-integral-derivative controller and a climatic chamber for the samples with temperature control. The XPS investigations were performed on a PHI 5000 spectrometer with a monochromatic Al  $K\alpha$  radiation ( $h\nu = 1486.7 \text{ eV}$ ). The diameter of the X-ray illuminated area was 200  $\mu\text{m}$ . The photoelectron spectra were collected at a pass energy of  $E_{\text{pass}} = 23.5 \text{ eV}$  and an electron escape angle of  $\theta = 45^\circ$ . The binding energies were calibrated with respect to the  $\text{Ag}3d_{5/2}$  photoelectron line and the Fermi level of a sputtered Ag foil. Because the samples prepared in this article were not electronically conductive, a neutralizer equipped with a low-voltage electron gun and a floating ion gun generating a low energy ion beam was used to compensate the sample charge. Additionally, the measured photoelectron spectra were referred to the C1s photoelectron emission of the C–C bond ( $E_b = 284.5 \text{ eV}$ ). The static contact angle (CA) was measured using the sessile-drop method with a Contact Angle System DataPhysics OCA 15 EC (Filderstadt, Germany) using 2  $\mu\text{L}$  droplets of deionized water. The measurements were conducted in a controlled climatic chamber at  $T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  and a relative humidity of 40%. CAs were determined geometrically using the SCA20 software by aligning a tangent from the surficial contact point along the droplets surface in the droplet profile.

**Metallopolymer Synthesis. Exemplary Synthesis of Poly(ferrocenylmethyl methacrylate) by Anionic Polymerization.**



Scheme 1. (a) Anionic Polymerization of Ferrocenylmethyl Methacrylate (FMMA) 1. (b) Synthesis of PI-*b*-PFMMA Block Copolymer 6<sup>a</sup>



<sup>a</sup>(a) Anionic polymerization of ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) 1, initiated by preformed initiator of *n*-butyllithium (*n*-BuLi) and 1,1-diphenylethylene (DPE) in the presence of LiCl at low temperatures. (b) Synthesis of PI-*b*-PFMMA block copolymer 6 by sequential anionic polymerization of isoprene 3, initiated with *n*-BuLi at room temperature. After endcapping with DPE, FMMA 1 is polymerized in the presence of LiCl at low temperatures.

PFMMA homopolymer was synthesized with modified protocols as reported earlier.<sup>44</sup> In an ampule equipped with a stirring bar, 400 mg (1.41 mmol) ferrocenylmethyl methacrylate (FMMA) were dissolved in 40 mL of dry THF with 7.0 mg LiCl (0.16 mmol) and the solution was cooled down to -78 °C. The FMMA polymerization was initiated by quick addition of diphenylhexyl lithium (DPH-Li), which was separately prepared by reaction of 5.5  $\mu$ L DPE (0.031 mmol) and 10.0  $\mu$ L *n*-BuLi (0.016 mmol, 1.6 M solution in hexane) in 1 mL THF. This DPH-Li solution in THF was added to the ampule with FMMA with a syringe. The solution was stirred for 6 h to ensure complete conversion. The polymerization was terminated by addition of a small amount of degassed methanol. The mixture was allowed to warm up and the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed three times with methanol, and dried in vacuo (390 mg).

SEC (vs PS): PFMMA:  $M_n = 14\,600\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 15\,300\text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.05$ .

SEC-MALLS: PFMMA:  $M_w = 28\,400\text{ g mol}^{-1}$  (refractive index increment  $dn/dc$ : 0.171).

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 0.47–0.97 (m, 3-H<sub>1</sub>), 1.48–2.02 (m, 2-H<sub>2</sub>), 3.94–4.41 (m, 9-H<sub>4,6</sub>), 4.57–4.99 (s, 2-H<sub>3</sub>).

**Exemplary Synthesis Poly(isoprene-*block*-ferrocenylmethyl methacrylate) (PI<sub>602</sub>-*b*-PFMMA<sub>410</sub>).** In an ampule equipped with a stirring bar, 1200 mg (17.62 mmol) isoprene was dissolved in 50 mL of dry THF and the polymerization was initiated by quick addition of 25  $\mu$ L *n*-BuLi (0.04 mmol; 1.6 M solution in hexane) using a syringe. The solution was stirred at room temperature for 2 h to ensure complete conversion. A sample was taken and treated with a small amount of degassed methanol for SEC measurements. DPE (14  $\mu$ L, 0.08 mmol)

was added and the immediately appearing deep red solution was stirred for additional 30 min. After that time, the solution was cooled down to -78 °C. Then, 800 mg (2.82 mmol) neat FMMA was dissolved in 1.5 mL THF (containing 17 mg LiCl, 0.40 mmol, 10 equiv with respect to initiator) and the resulting solution was quickly added to the poly(isoprene) macroinitiator solution with a syringe. The deep red color of the solution immediately changed to orange. After 8 h, the polymerization was terminated by addition of a small amount of degassed methanol. The resulting solution was poured into a 10-fold excess of methanol, the polymer was collected by filtration, washed several times with methanol, and dried in vacuo (yield: 1.92 g). For separation of residual PI homopolymer impurities, the polymer mixture was again dissolved in THF followed by the dropwise addition of methanol until the supernatant solution was colorless. The precipitated polymer was collected by filtration and dried in vacuo (yield: 960 mg). Before additional experiments were carried out, the polymer was stored under argon at -18 °C before film formation.

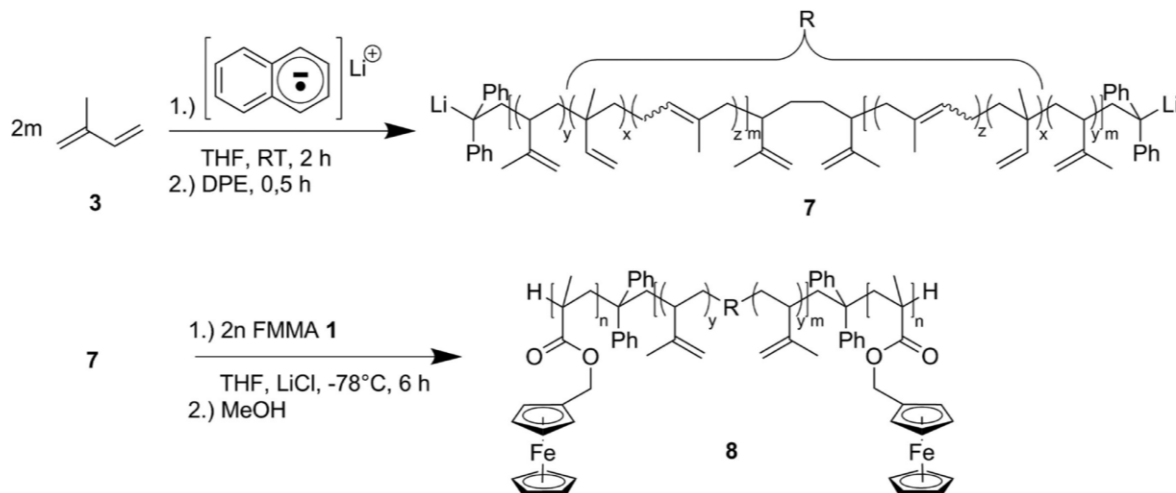
SEC (vs PS): PI precursor:  $M_n = 40\,800\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 43\,600\text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.07$ .

PI-*b*-PFMMA:  $M_n = 75\,700\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 76\,700\text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.01$ .

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 0.37–2.28 (backbone of polymer), 3.89–4.43 (m, 9-H<sub>4,6</sub>), 4.52–4.80 (m, 4-H<sub>3/9</sub>), 4.80–5.21 (m, 3-H<sub>7/10</sub>), 5.56–5.99 (m, 1-H<sub>8</sub>).

**Exemplary Synthesis of PFMMA<sub>13</sub>-*b*-PI<sub>294</sub>-*b*-PFMMA<sub>13</sub> Triblock Copolymer.** In an ampule equipped with a stirring bar, 1000 mg (14.68 mmol) isoprene was dissolved in 50 mL of dry THF and the polymerization was initiated by quick addition of 111  $\mu$ L lithium naphthalene (0.10 mmol; 0.9 M solution in THF) with a syringe.

**Scheme 2.** Synthesis of Symmetric PFMMA-*b*-PI-*b*-PFMMA Triblock Copolymer **8** by Sequential Anionic Polymerization of Isoprene **3** and Ferrocenylmethyl Methacrylate (FMMA) **7**<sup>a</sup>



<sup>a</sup>Anionic polymerization of Isoprene **3**, initiated with lithium naphthalenide to obtain the bifunctional macroinitiator **7**. After endcapping with 1,1-diphenylethylene (DPE), FMMA **1** is polymerized in the presence of LiCl at low temperatures.

The solution was stirred at room temperature for 2 h to ensure complete conversion. A sample for SEC measurement was taken and treated with a small amount of degassed methanol. DPE (35  $\mu$ L, 0.20 mmol) was added to the bifunctional PI macroinitiator and the immediately deep red solution was stirred for 0.5 h followed by cooling down to  $-78^{\circ}\text{C}$ . Then, 400 mg (1.41 mmol) neat FMMA monomer dissolved in 1.5 mL THF (with 42 mg LiCl, 0.99 mmol, 10 equiv with respect to initiator) was quickly added with a syringe. After 6 h, the polymerization was terminated by the addition of a small amount of degassed methanol. The triblock copolymer was poured into a 10-fold excess of methanol, collected by filtration, washed three times with methanol, dried in vacuo, and stored under argon at  $-18^{\circ}\text{C}$  before film formation (1.37 g).

SEC (vs PS): PI:  $M_n = 20\,100\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 21\,300\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.06$ .

PFMMA-*b*-PI-*b*-PFMMA:  $M_n = 32\,800\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 34\,100\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.04$ .

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 0.32–2.54 (backbone of polymer), 4.02–4.36 (m, 9- $\text{H}_{4,6}$ ), 4.50–4.79 (m, 4- $\text{H}_{3,9}$ ), 4.79–5.19 (m, 3- $\text{H}_{7,10}$ ), 5.55–5.96 (m, 1- $\text{H}_8$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Metallopolymer Synthesis and Characterization.** The homopolymer poly(ferrocenylmethyl methacrylate) (PFMMA) **2** is synthesized by means of living anionic polymerization in THF in the presence of LiCl as described previously.<sup>44</sup> For this purpose, the polymerization of FMMA monomer **1** is initiated with diphenylhexyl lithium as an initiator. The synthesis is given in Scheme 1a.

The <sup>1</sup>H NMR spectrum of the synthesized PFMMA<sub>100</sub> homopolymer (100 = degree of polymerization) reveals significantly broadened signals, which indicate the successful anionic polymerization of FMMA **1** (Figure S1). Exemplarily, the molar masses of **2** are determined by size exclusion chromatography (SEC), with PS standards revealing a molar mass of  $15.3\text{ kg mol}^{-1}$  ( $M_w$ ) with a small polydispersity index value,  $D$ , of 1.05, proving the excellent control over the living anionic polymerization (Figure S2). Importantly, the apparent molar mass for metallopolymers derived by SEC measurements versus PS can significantly differ from their absolute molar

masses, as, for instance, observed for other side-chain containing metallopolymers, i.e., poly(vinylferrocene) (PVFc) or poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA). Therefore, the absolute molar mass for PFMMA<sub>100</sub> **2** is investigated by SEC equipped with a multiangle laser light scattering (SEC-MALLS) detector. Compared to the value derived by SEC versus PS calibration ( $M_w = 15.3\text{ kg mol}^{-1}$ ), the same sample featured a molar mass of  $28.4\text{ kg mol}^{-1}$  ( $M_w$ ). Interestingly, this value was much closer to the theoretically expected value of  $25\text{ kg mol}^{-1}$  taking the molar mass of FMMA monomer and the molar mass of the used initiator molecules into account. Thus, PFMMA chains feature a smaller hydrodynamic volume compared to PS chains of identical contour length in the eluent used (THF), which results in smaller apparent molar masses by standard SEC measurements. This finding is in line as observed for the other above-mentioned metallopolymers having sterically demanding pendant metal-containing groups like PFcMA<sup>60</sup> or PVFc.<sup>61</sup>

For the preparation of block copolymers consisting of metallopolymers with comparably high glass transition temperatures,  $T_g$ , and low  $T_g$  poly(isoprene) segments, poly(isoprene-*block*-ferrocenylmethyl methacrylate) PI-*b*-PFMMA was synthesized by sequential anionic polymerization, with *n*-butyllithium as an initiator for the PI segment as given in Scheme 1b. After endcapping of the active PI chains with 1,1-diphenylethylene (DPE), the monomer FMMA **1** is polymerized in the presence of LiCl at low reaction temperatures. The prepared metal-containing block copolymers are purified by inverse precipitation to remove traces of terminated poly(isoprene) macroinitiators (see also Experimental section). In a similar way, the corresponding symmetric triblock copolymer PFMMA-*b*-PI-*b*-PFMMA is synthesized by sequential anionic polymerization with lithium naphthalenide as an initiator for the preparation of a bifunctional PI block segment (Scheme 2). The successful preparation of all of the polymers by sequential anionic polymerization is proven by SEC and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.



**Table 1.** Summarized Molar Masses, Polydispersity Index Values,  $\bar{D}$ , and Block Segment Content (Weight Content (wt %) and Volume Content ( $\Phi$ ) of PFMA) of Synthesized Polymers Calculated by SEC Measurements and  $^1\text{H}$  NMR Spectroscopy

polymer	$M_n, \text{SEC}^a$	$\bar{D}^b$	$M_n, \text{NMR}^c$	wt %PFMA <sup>d</sup>	$\Phi_{\text{PFMA}}^e$
PFMA <sub>100</sub>	14.6	1.05	28.4 <sup>f</sup>	100	100
PI <sub>631</sub>	43.0	1.10			
PI <sub>631</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>1002</sub>	147.4	1.04	327.9	86.5	81.6
PI <sub>602</sub>	41.0	1.07			
PI <sub>602</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>410</sub>	75.7	1.01	157.4	73.9	65.6
PI <sub>778</sub>	53.0	1.07			
PI <sub>778</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>124</sub>	68.4	1.06	88.4	40.0	30.9
PI <sub>294</sub>	20.0	1.06			
PFMA <sub>13</sub> - <i>b</i> -PI <sub>294</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>13</sub>	32.8	1.04	31.2	27.0	20.0
PI <sub>417</sub>	28.4	1.04			

<sup>a</sup>Molar masses in kg mol<sup>-1</sup> determined by SEC (PS standards, THF). <sup>b</sup> $\bar{D}$  values determined by SEC in THF. <sup>c</sup>Molar masses in kg mol<sup>-1</sup> determined by  $^1\text{H}$  NMR data of block copolymer. <sup>d</sup>Weight content of PFMA in % calculated by  $^1\text{H}$  NMR. <sup>e</sup>Volume content ( $\Phi$ ) in % of PFMA estimated by using the densities 1.37 and 0.92 for PFMA and PI, respectively. <sup>f</sup>Molar masses ( $M_w$ ) in kg mol<sup>-1</sup> as determined by SEC-MALLS measurements.

**Table 2.** Data of Thermal Characterization of Synthesized Block Polymers: Glass Transition Temperature ( $T_g$ ) by DSC Measurements and Residue by TGA under Nitrogen and Air as Well as Weight Content of PFMA Calculated by TGA

polymer	$T_g, \text{PI} (^{\circ}\text{C})^a$	$T_g, \text{PFMA} (^{\circ}\text{C})^a$	residue <sup>b</sup>	residue <sup>c</sup>	wt %PFMA <sup>d</sup>
PFMA <sub>100</sub>		136	39.5	25.2	100
PI <sub>631</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>1002</sub>	-4	139	37.1	21.3	84.5
PI <sub>602</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>410</sub>	-3	140	29.7	17.3	68.7
PI <sub>778</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>124</sub>	2	137	13.7	9.0	35.7
PFMA <sub>13</sub> - <i>b</i> -PI <sub>294</sub> - <i>b</i> -PFMA <sub>13</sub>	7		8.0	6.1	24.2
PI <sub>417</sub>	2		0.4	0.0	

<sup>a</sup> $T_g$  in  $^{\circ}\text{C}$  determined by DSC measurements under nitrogen atmosphere. <sup>b</sup>Weight residue in % analyzed by TGA measurements until 600  $^{\circ}\text{C}$  in a nitrogen atmosphere. <sup>c</sup>Weight residue in % analyzed by TGA measurements until 600  $^{\circ}\text{C}$  under air. <sup>d</sup>Weight content of PFMA in % calculated by TGA values under air.

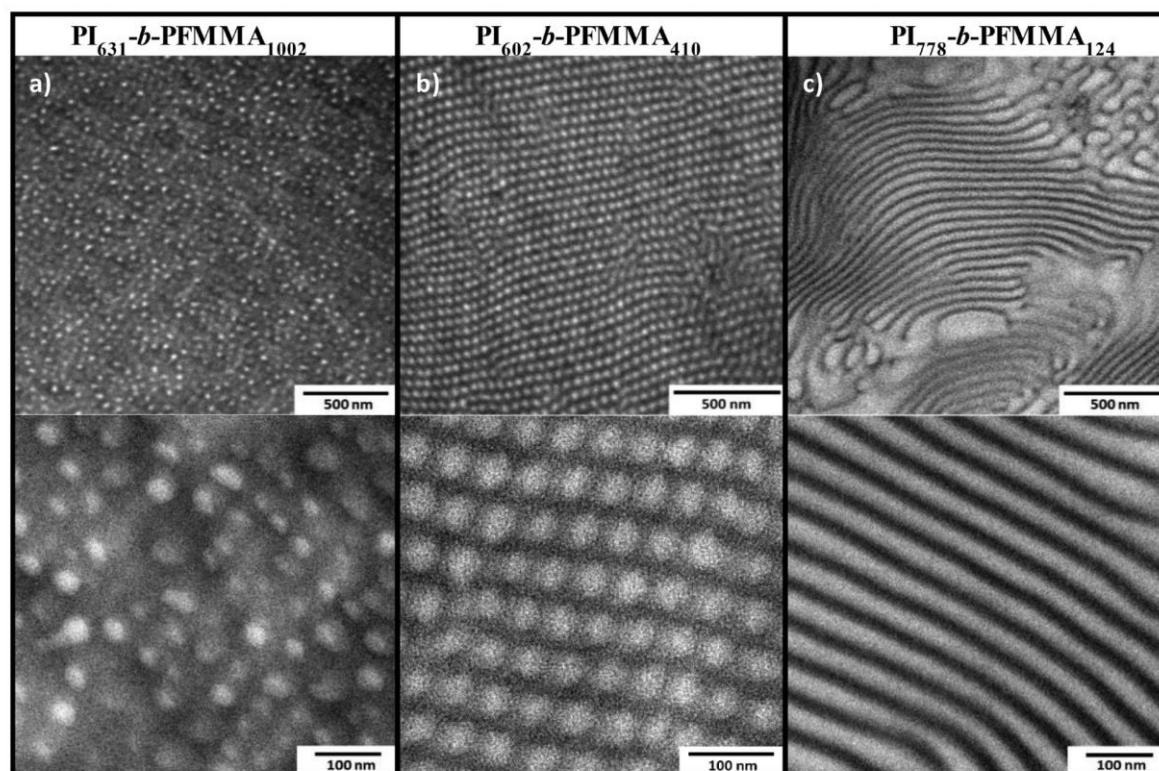
For the synthesized (tri)block copolymers, molar masses of the corresponding PI block segments are determined by SEC measurements versus PS calibration in THF. The polydispersity index values,  $\bar{D}$ , of PI homopolymers and the corresponding PI-*b*-PFMA block copolymers are also determined by SEC measurements in THF versus PS standards. The molar mass of the (tri)block copolymers are also calculated based on the molar masses of the first block segment by SEC measurements and by the molar content calculated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Figures S3–S10). All of the determined molar masses, polydispersity indices,  $\bar{D}$ , weight, and volume content of FMMA are compiled in Table 1.

As shown in Table 1, different block copolymers with molar masses up to 327.9 kg mol<sup>-1</sup> with low polydispersity index values and different contents of PFMA between 40.0 and 86.5 wt % are obtained. For all of the PI segments, the content of 3,4-PI units is in the range of 48, 28% for 1,2-PI units, and 24% for 1,4-PI units, calculated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Figures S7–S10). A comparison of the molar masses determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and SEC versus a PS calibration shows significant differences between the calculated and obtained values. This can be explained by the fact that SEC measurements versus PS standards is again a relative method, and, therefore, absolute molar masses for the corresponding block copolymers significantly differ compared to the absolute molar masses as previously shown for PFMA homopolymers by using PFMA homopolymers. As a result, values for the molar masses ( $M_n$ ) derived by SEC measurement of the PI block segment versus PS standards and the calculation of the second metallopolymer-containing block by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy are more accurate.

As a further proof of the presence of block copolymers that are able to undergo microphase separation, the DSC measurements are performed for all of the block copolymers PI<sub>631</sub>-*b*-PFMA<sub>1002</sub>, PI<sub>602</sub>-*b*-PFMA<sub>410</sub>, and PI<sub>778</sub>-*b*-PFMA<sub>124</sub> (Figure S11 and Table 2). The glass transition temperature  $T_g$  is determined to be 136  $^{\circ}\text{C}$  for PFMA<sub>100</sub> and about 2  $^{\circ}\text{C}$ , which is within the expectations and comparable to the results from literature, for PI<sub>417</sub> synthesized in polar solvent with high 3,4-PI and 1,2-PI repeating units.<sup>62</sup> The corresponding metalloblock copolymers also reveal the glass transition temperatures for the PI segment at 2  $^{\circ}\text{C}$  and at about 138  $^{\circ}\text{C}$ , which is in good agreement compared to the prepared homopolymers PI (2  $^{\circ}\text{C}$ ) and PFMA<sub>100</sub> (136  $^{\circ}\text{C}$ ). The prepared triblock copolymer PFMA<sub>13</sub>-*b*-PI<sub>294</sub>-*b*-PFMA<sub>13</sub> features a glass transition temperature for PI<sub>294</sub> at 7  $^{\circ}\text{C}$ , whereas the  $T_g$  for the PFMA<sub>13</sub> segment cannot be observed. The  $T_g$  for the soft PI segment is slightly increased, and no additional  $T_g$  for the PFMA could be observed, maybe due to the fact that only short PFMA segments having only 13 repeating units are present. Therefore, a partial miscibility of the metallopolymers with PI is assumed.

In the next step, thermal stability of the synthesized polymers are investigated by TGA under nitrogen and air atmosphere up to a temperature of 600  $^{\circ}\text{C}$  and are given in Figures S12 and S13. All of the polymers decompose between 250 and 550  $^{\circ}\text{C}$  starting with a first weight loss of about 5% until a temperature of 300  $^{\circ}\text{C}$  corresponding to a part of the PFMA segment followed by a second main weight loss. The residue of PFMA<sub>100</sub> is determined to be 39.5% under nitrogen and 25.2% under air, whereas the ceramic yield of block copolymers under air, e.g., is determined to be lower than for PFMA<sub>100</sub>.





**Figure 1.** TEM images of  $\text{PI}_{631}\text{-}b\text{-PFMA}_{1002}$  (a),  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$  (b), and  $\text{PI}_{778}\text{-}b\text{-PFMA}_{124}$  (c) ultrathin slices without staining. Polymer bulk samples were prepared by slowly evaporating dichloromethane followed by thermal annealing at 155 °C of the remaining films under nitrogen atmosphere for 1 h. Dark-appearing domains correspond to the metallopolymer domains. Scale bars correspond to 500 nm (top) and 100 nm (bottom).

homopolymer because of the higher organic PI content (21.3% ( $\text{PI}_{631}\text{-}b\text{-PFMA}_{1002}$ ), 17.3% ( $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$ ), and 9.0% ( $\text{PI}_{778}\text{-}b\text{-PFMA}_{124}$ )). Again, this finding is within the expectation. Triblock copolymer ( $\text{PFMA}_{13}\text{-}b\text{-PI}_{294}\text{-}b\text{-PFMA}_{13}$ ) reveals a weight loss of 92.0% under nitrogen and 93.9% under air, whereas  $\text{PI}_{417}$  homopolymer fully decomposes under the same applied conditions for TGA. Because of the complete decomposition of the PI homopolymer, the amount of the ferrocene-containing polymer as part of the diblock and triblock copolymer structure could be calculated by the residual mass of iron oxide of block and triblock copolymers divided by the residue of  $\text{PFMA}_{100}$  homopolymer. The calculated values are in good agreement with the compared results obtained by SEC measurements and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Table 1). All of the results on thermal degradation and calculated PFMA contents are compiled in Table 2.

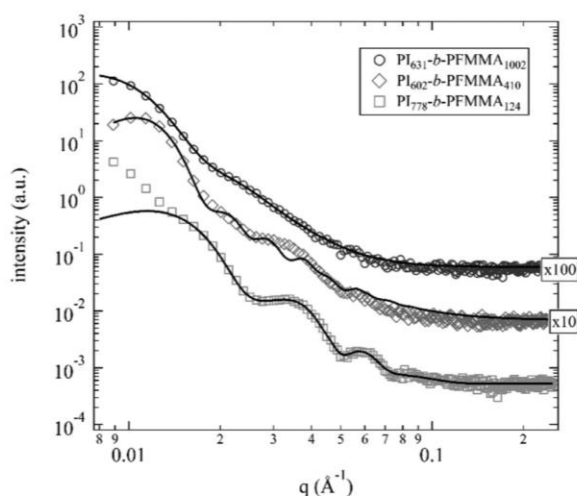
In brief, (tri)block copolymers consisting of poly(isoprene) and poly(ferrocenylmethyl methacrylate) are successfully synthesized in different compositions by sequential anionic polymerization as confirmed by SEC,  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy measurements, and TGA. As a first evidence for the presence of microphase-separated polymer domains, DSC measurements reveal two distinct glass transitions temperatures. This feature will be further evaluated by microscopic and scattering methods as described in the next section.

**Microphase Separation of Synthesized Metalloblock Copolymers.** Besides DSC measurements, TEM and SAXS

investigations of ultrathin bulk films are performed to evidence the microphase separation of the investigated block copolymers. For this purpose, film sample preparation for all of the ferrocene-containing block copolymers  $\text{PI}_{631}\text{-}b\text{-PFMA}_{1002}$ ,  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$ , and  $\text{PI}_{778}\text{-}b\text{-PFMA}_{124}$  and triblock copolymer  $\text{PFMA}_{13}\text{-}b\text{-PI}_{294}\text{-}b\text{-PFMA}_{13}$  is carried out by dissolving the BCPs in dichloromethane, followed by slowly evaporating the solvent and subsequent thermal annealing at 155 °C in a nitrogen atmosphere for 1 h. For investigation using transmission electron microscopy (TEM), the ferrocene-containing films are cut into ultrathin slices of around 50 nm by using an ultramicrotome and thin slices are placed on the TEM copper grids. The obtained TEM results for all of the three block copolymer samples are derived without staining. The TEM images are shown in Figure 1.

Because of the higher electron density of metal-containing PFMA block segments in contrast to PI, all of the dark-appearing domains can be assigned to the PFMA-containing domains. As can be concluded from the results in Figure 1a, the TEM images of  $\text{PI}_{631}\text{-}b\text{-PFMA}_{1002}$  with a volume content ( $\Phi$ ) of 18.4% of PI reveal a spherical morphology for PI featuring diameters of around ( $45 \pm 5$ ) nm. Additionally, small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements are performed to further confirm the BCP morphology as observed by TEM. The corresponding SAXS pattern of  $\text{PI}_{631}\text{-}b\text{-PFMA}_{971}$  is shown in Figure 2 (top). The black solid line is a fitted model of BCC-arranged polydisperse spheres, which is described elsewhere.<sup>63</sup> The diameter of the spheres is fitted to ( $57 \pm 1$ ) nm, whereas





**Figure 2.** Small-angle X-ray scattering (SAXS) pattern of PI<sub>631</sub>-b-PFMMA<sub>1002</sub> (rings), PI<sub>602</sub>-b-PFMMA<sub>410</sub> (diamonds), and PI<sub>778</sub>-b-PFMMA<sub>124</sub> (squares).

the lattice parameter is determined to be 70 nm. A cylindrical morphology for PI in a matrix of PFMMA with a cylinder diameter of around  $(30 \pm 4)$  nm is found for the PI<sub>602</sub>-b-PFMMA<sub>410</sub> sample with a volume content ( $\Phi$ ) of 34.4% of PI (Figure 1b). The corresponding SAXS pattern for sample PI<sub>602</sub>-b-PFMMA<sub>410</sub> is also shown in Figure 2 (middle). The model mentioned above is adjusted for this sample to describe hexagonally arranged cylinders (see the Materials Section for details). The model description of the data is found to be less accurate than that for the spherical morphology; however, the main features of the scattering curve are well described by the used model. The diameter of the cylinders is found to be  $(45 \pm 1)$  nm, with a lattice constant of again 70 nm. Compared to these two morphologies, for PI<sub>778</sub>-b-PFMMA<sub>124</sub> having a PI volume content ( $\Phi$ ) of 69.1%, a lamellar morphology with transition regions to a cylindrical morphology is obtained (Figure 1c), with a distance of two lamellae of about  $(70 \pm 4)$  nm. The corresponding SAXS pattern (Figure 2, bottom) shows a significant series of peaks with relative position ratios of 1:2:3... as expected for a lamella system.<sup>14</sup> We fitted a sum of Gaussian peaks to describe the pattern and obtained a lamellar spacing of  $(55 \pm 1)$  nm from the peak positions. From the variation in the peak intensities, a volume ratio of 53–47% is obtained, which is in good agreement with the PI weight fraction as obtained by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and TEM investigations.

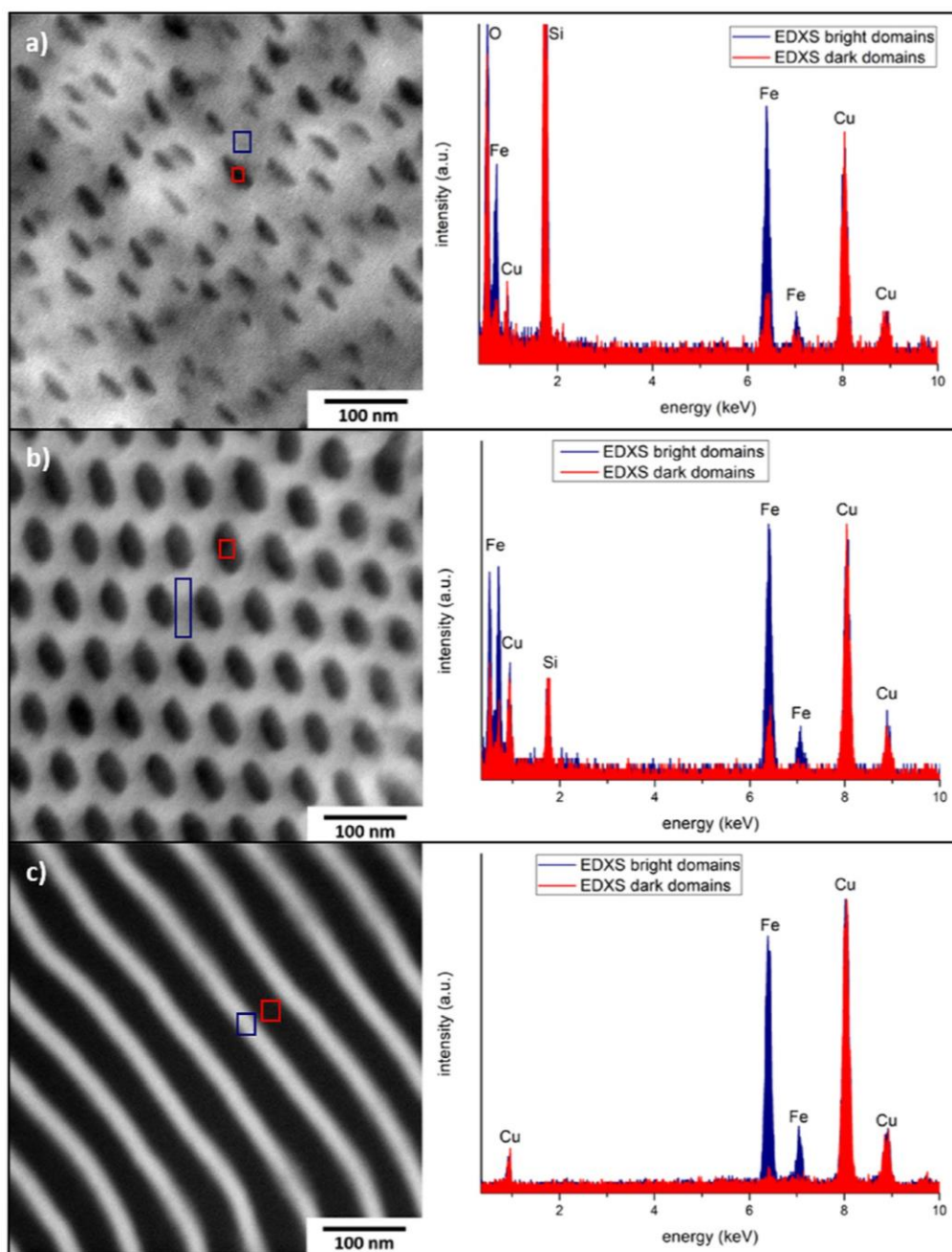
As already mentioned above, the dark-appearing domains correspond to the PFMMA segments because of a higher electron density. This was also investigated by additional scanning TEM measurements (STEM) in dark-field mode and EDXS measurements, as shown in Figure 3. In contrast to the TEM measurements in a bright field mode, the black–white contrast is inverted to the TEM using a dark-field detector. In summary, the morphology for all of the three block copolymers determined by TEM is confirmed by STEM in the dark-field mode. Moreover, the energy-dispersive X-ray spectra of all of the bright domains reveal a significant higher amount of iron compared to the darker-appearing domains, which proves the assignment of PI and PFMMA segments in different domains.

Compared to these findings for the metal-containing diblock copolymers, the microphase separation for PFMMA<sub>13</sub>-b-PI<sub>294</sub>-b-PFMMA<sub>13</sub> having a PI volume content ( $\Phi$ ) of 20.0% is investigated by TEM. The corresponding images are shown in Figure 4. In contrast to the diblock copolymers, the morphology of the triblock copolymer is finer featuring smaller domain sizes. This might be due to the fact that only short PFMMA segments of around 13 repeating units are present in this sample. From the corresponding TEM images in Figure 4, cylinders of PFMMA featuring a size of approx.  $(8 \pm 1)$  nm are observed. Additional SAXS measurements are performed on this sample and the corresponding SAXS pattern is shown in Figure S14. Several clear scattering peaks can be found, which occur at higher  $q$  values compared to the systems investigated before. This already supports the findings derived by TEM that relatively small scattering objects are present. Because of the less pronounced structure, it is not possible to fit a model function to the data. However, plotting a model of hexagonally arranged cylinders with a diameter of 4 nm and a lattice constant of 23 nm gives a fairly good agreement to the obtained scattering pattern.

In brief, different block copolymer morphologies comprising spherical, cylindrical, and lamellae structures and a triblock copolymer morphology are proven by STEM, EDXS, and SAXS investigations. Thus, these polymers are excellent candidates for the preparation of highly ordered nanostructured materials. Nanostructured thin films will be further investigated for the preparation of ordered, nanoporous materials with redox-responsive moieties.

**Removal of PI Domains by Ozonolysis.** To obtain porous and ordered materials based on prepared thin films, ozone is used to remove poly(isoprene) segments. Ozone is a well-known reagent to remove polydiene-based segments because of its selective reaction with double bonds. As a result, primary ozonide is formed, which finally reacts with, e.g., ethanol, ketones, alcohols, aldehydes, or carboxylic acid groups.<sup>64–67</sup> These functional fragments can be easily removed by rinsing using a polar solvent such as ethanol. For this purpose, the herein investigated metalblock copolymer films, i.e., ultrathin sections of PI<sub>602</sub>-b-PFMMA<sub>410</sub> and PI<sub>778</sub>-b-PFMMA<sub>124</sub> with cylindrical and lamellar morphology, and PFMMA<sub>100</sub> homopolymer (blank sample) are treated in an ozone test system (see Experimental Details section). To demonstrate that ozone is mainly capable of reacting with poly(isoprene) double bonds instead of oxidizing major parts of the ferrocene-containing, the SEC measurements of PFMMA<sub>100</sub> after ozone exposition are compared to measurements before ozone treatment. As a finding, the SEC trace features the same shape with a small amount of a side-product shifting the molar mass distribution to higher molar masses (Figure S15). The amount of the latter species is determined to be 4.8 wt %. To gain a deeper insight into the oxidation state of iron in the ferrocene-containing polymers deposited on paper substrates before and after ozone treatment, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is carried out. The corresponding XPS survey spectra of PI<sub>602</sub>-b-PFMMA<sub>410</sub> deposited on a paper substrate before and after ozone treatment are given in Figures S16 and S17. High-resolution Fe2p<sub>3/2</sub> photoelectron spectrum of the PI<sub>602</sub>-b-PFMMA<sub>410</sub> block copolymer sample before ozone treatment reveals a binding energy peak at 707.7 eV, which is in a good agreement for ferrocene-containing compounds with iron(II) centers (Figure S18).<sup>59,68</sup> The Fe2p<sub>3/2</sub> photoelectron spectrum of the ozone-treated block

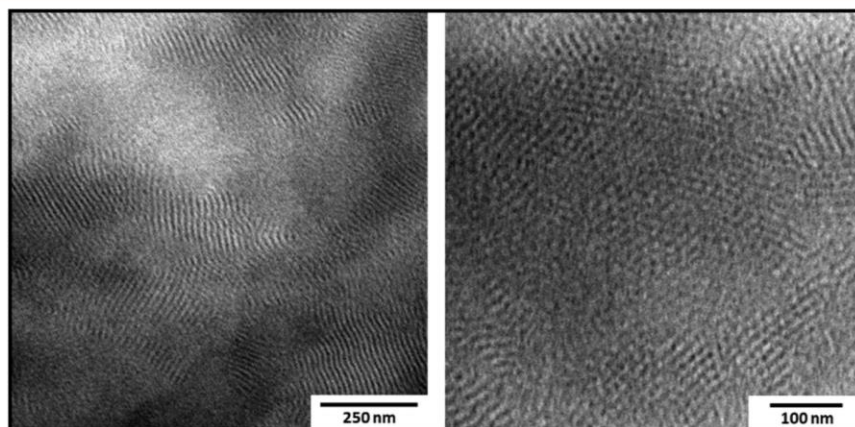




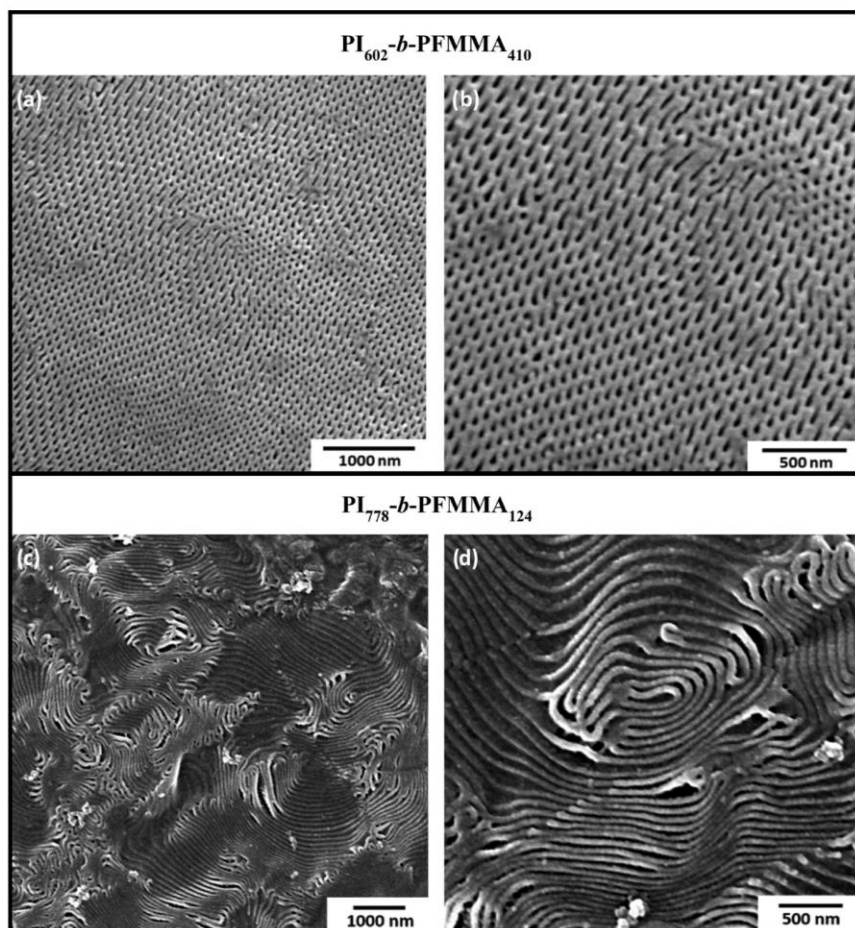
**Figure 3.** STEM images (using a dark-field detector) for samples  $\text{PI}_{631}\text{-}b\text{-PFMA}_{1002}$  (a),  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$  (b), and  $\text{PI}_{778}\text{-}b\text{-PFMA}_{124}$  (c) ultrathin slices without staining and the corresponding energy-dispersive X-ray spectra of the respective bright and dark domains to confirm the affiliation of PI and PFMA segments. Scale bars correspond to 100 nm.

copolymer sample exhibits a more complex structure (Figure S19), with photoelectron emission peaks at 714.2, 710.3, and 707.7 eV. The shape of the photoemission evidences the Fe(II) state rather than the presence of Fe(III) ions in the copolymer. This finding indicates the presence of a mixture consisting of different ferrocene-containing moieties at the surface after ozone treatment. Martinson et al. describes the treatment of ferrocene with ozone to prepare thin layers of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at 200 °C

and, compared to the present study, a much higher dose, which also lead to some ferrocene degradation.<sup>69</sup> To give a résumé, the SEC and XPS measurement of the block copolymer samples before and after ozone treatment points toward a small amount of oxidized ferrocene at least at the surface of the paper substrate. In the next step, the ozone-treated samples are soaked in ethanol for 12 h to remove formed PI fragments and residues. The ozone-treated films are investigated by SEM,



**Figure 4.** TEM images of PFMMA<sub>13</sub>-*b*-PI<sub>294</sub>-*b*-PFMMA<sub>13</sub> ultrathin slices without staining. The metalloblock copolymer sample was prepared by slowly evaporating dichloromethane followed by thermal annealing at 155 °C of the remaining film under nitrogen atmosphere for 1 h. Dark-appearing domains correspond to PFMMA segments. Scale bars correspond to 250 nm (left) and 100 nm (right).

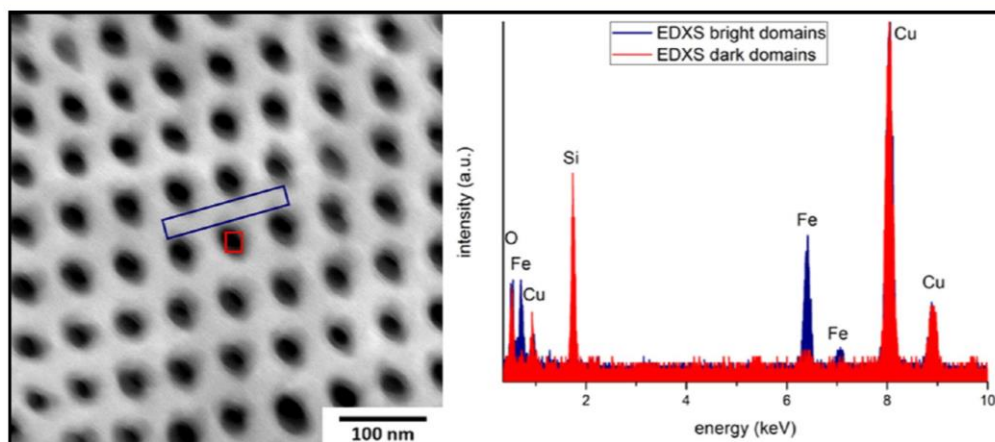


**Figure 5.** SEM images of PI<sub>602</sub>-*b*-PFMMA<sub>410</sub> (a, b) and PI<sub>778</sub>-*b*-PFMMA<sub>124</sub> (c, d) ultrathin slices (on copper grid support) after ozone treatment followed by soaking in ethanol to remove degraded PI fragments. Scale bars correspond to 1000 nm (left) and 500 nm (right).

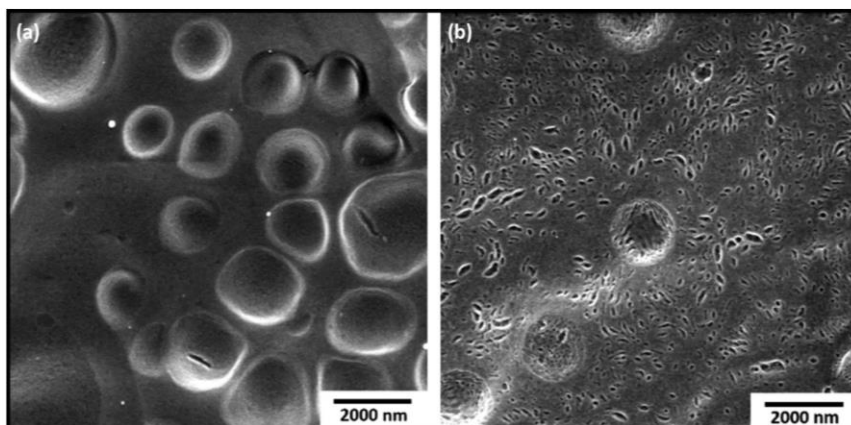
STEM in dark-field mode, and EDXS measurements. SEM images of the purified block copolymer thin film samples after ozone treatment reveals that the removal of PI domains is

successfully accomplished and porous structures could be obtained over the entire film (Figure 5). There, for PI<sub>602</sub>-*b*-PFMMA<sub>410</sub> (Figure 5a,b), the PI cylinders are completely





**Figure 6.** STEM image using a dark-field detector of  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$  ultrathin slices without staining after ozone and ethanol treatment and the corresponding energy-dispersive X-ray spectra of respective bright and dark domains. Scale bar correspond to 100 nm.



**Figure 7.** SEM images of paper substrates with coated  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$  after ozone (a) and ozone/ethanol treatment (b). Scale bars correspond to 2000 nm.

removed to yield a porous, well-ordered material consisting of a metallopolymer, i.e., PFMA matrix. Pore diameters of around  $(25 \pm 5)$  nm are found to be smaller, but they are still in good agreement with the pore sizes of around 30 nm for the untreated block copolymer films as determined by TEM. Moreover, the lamellae-forming  $\text{PI}_{778}\text{-}b\text{-PFMA}_{124}$  is also shown to enable complete PI domain removal after the ozone and ethanol treatment (Figure S4,d). As a result, the SEM investigations reveal porous lamellae stacks of PFMA with a thickness of around  $(40 \pm 6)$  nm and a distance of two lamellae of around 65 nm. This finding is again in good agreement with that of the precursor material previously investigated by TEM (compare Figures 1 and 3).

The successful removal of the PI domains for the preparation of block copolymer-templated porous ordered materials is demonstrated by STEM measurements in the dark-field mode combined with local EDXS measurements. As shown in Figure 6 and compared to Figure 3b, well-ordered pores with diameters of around  $(24 \pm 3)$  nm for ozone- and ethanol-treated  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$  film could be obtained.

In brief, ozone treatment leads to the preparation of ordered porous ferrocene-containing thin films as evidenced by SEM and STEM/EDXS measurements. The redox-responsive

behavior of the derived porous ferrocene-containing films will be part of the following discussion.

**Redox-Responsiveness of Porous Metallopolymer after Ozonolysis.** As described in the Introduction, ferrocene-containing polymers have attracted significant interest because of their redox-responsive character to change, for example, the surface wettability when immobilized on substrates.<sup>36,56,70</sup> For further investigating and increasing the stability and scalability of the porous ferrocene-containing polymer films, commercially available filter paper substrates are dip-coated with a 5 wt % solution of  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$  in dichloromethane and the resulting block copolymer films are thermally treated at 155 °C for 1 h similar to the conditions for the investigated block copolymer films in the bulk state. The corresponding supported films are again placed in an ozone test system with 2 ppm ozone for 2 weeks to obtain porous materials. EDXS measurements are performed and plotted in Figure S20, which shows the successful coating with synthesized  $\text{PI}_{602}\text{-}b\text{-PFMA}_{410}$  block copolymer. This is further confirmed by an intensive and characteristic EDXS signal for the element iron. After the removal of the PI segments by soaking and rinsing from ethanol, the block copolymer substrates are investigated by SEM (Figure 7). It has to be

mentioned that the paper substrates featured a less defined surface, i.e., roughness, compared to the thin slices described above. Moreover, paper substrates in general are more prone to degradation when exposed to an electron beam, especially at higher magnifications for SEM imaging. Therefore, it is difficult to obtain high-magnification images without defects. Nevertheless, whereas the paper substrates after ozone treatment reveal a nearly closed and compact surface (Figure 7a), a porous structure could be obtained after soaking in ethanol for 24 h (Figure 7b).

Hence, these results clearly prove that the elaborated preparation and ozone treatment protocols for the metallopolymer films can also be applied to supported block copolymer films, leading to porous materials on paper substrates. In the next step, both the block copolymer films before and after ozone treatment are investigated with respect to their redox-responsive switching capabilities. For this purpose, the pristine block copolymer-coated paper substrates as well as the same ozone-treated films are immersed in a 50 mM aqueous Fe(III)Cl<sub>3</sub> solution for 24 h to oxidize the ferrocene moieties. Typically, the ferrocene moieties react to ferrocenium, which feature a charge and are therefore more polar. The increase in polarity of the entire film can be macroscopically investigated by contact angle measurements (CA). The results for all of the metallopolymer-coated paper films are summarized in Table 3. The corresponding contact

**Table 3. Results Obtained from Contact Angle Measurements on Block Copolymer-Coated Paper Substrates before and after Ozone/Ethanol Treatment and before and after Oxidation with Fe(III)Cl<sub>3</sub>**

PI <sub>602</sub> - <i>b</i> -PFMAA <sub>410</sub>	CA (deg)	CA <sub>ox</sub> (deg) <sup>a</sup>
paper reference	5 ± 1 <sup>b</sup>	
@paper	118 ± 3	112 ± 6
@paper after O <sub>3</sub> /EtOH	83 ± 5	8 ± 2 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Substrates were oxidized in 50 mM aqueous Fe(III)Cl<sub>3</sub> solution for 24 h and washed with distilled water. <sup>b</sup>Water drop was absorbed from reference paper before and after ozone and ethanol treatment within 5 s. <sup>c</sup>Water drop was absorbed from oxidized paper within 10 s.

angle images are shown in Figure S21. Starting with the block copolymer-coated paper substrates before and after oxidation, a hydrophobic character with contact angles of around 117 and 112°, respectively, is found and remained stable for at least 10 s. Therefore, the effect on oxidation for the pure block copolymer films is found to be small. Ozone- and ethanol-treated papers with a contact angle of 83° are more hydrophilic than the corresponding untreated paper substrates because of a more porous surface, the presence of more polar functionalities after poly(isoprene) degradation, and partially oxidized ferrocene moieties (see the discussion of XPS measurements in the previous section). After oxidation, a contact angle of 8° could be measured and the deposited water drop is absorbed from the paper substrate within 10 s. This could be explained by an increased polarity in combination with a highly porous substrate. A reference paper substrate before and after ozone and ethanol treatment absorbed the placed water drop within 3 s. Within the present study, it is not possible to reduce the ferrocenium moieties back to ferrocene, as treatment with ascorbic acid, a well-known chemical reducing reagent for ferrocenium in water, can also affect the polarity of the cellulose-based substrate.<sup>59</sup> On the other hand, mild reducing

agents, such as decamethylcobaltocene (Cp\*<sub>2</sub>Co), have been successfully used for the reduction of other metallopolymer,<sup>71,72</sup> but they are not applicable for the block copolymers in the present study, as the required organic solvent (chloroform) causes dissolution of the block copolymer film.

In summary, it has to be mentioned that the obtained block copolymer morphology has a less defined structure because of the heterogeneous commercial paper substrate. However, the redox-switchability for the nanoporous metallopolymer on the paper substrate is achieved, which could be additionally controlled by oxidation of the metallopolymer.

## CONCLUSIONS

In conclusion, we have shown the anionic polymerization of ferrocenylmethyl methacrylate and isoprene for the preparation of (tri)block copolymers having different block compositions and molar masses up to 328 kg mol<sup>-1</sup> as determined by SEC, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, DSC measurements, and TGA. Microphase separation of all of the synthesized (tri)block copolymers was proven as investigated by TEM, EDXS, and SAXS measurements. Highly ordered spherical, cylindrical, and lamellae morphologies could thus be obtained. Moreover, ozone treatment for selective removal of PI domains resulted in well-ordered porous materials based on previous block copolymer morphologies as shown by SEM, TEM, and EDXS measurements. Furthermore, the metal-containing block copolymers could be coated on commercially available cellulose-based substrates undergoing analogously microphase separation. The resulting porous metallopolymer paper hybrid materials are obtained after removal of PI domains by ozone treatment. Changes in surface polarity because of different porosities and oxidation of redox-responsive ferrocene moieties were proven by contact angle measurements. Our findings will pave the way to the convenient preparation of ordered nanodomains and redox-responsive porous materials, which will be of use for applications as smart switchable (paper-based) devices, advanced porous ceramics, and redox-triggered separation methods.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsami.7b18014.

Additional data on SEC measurements for homo, block, and triblock copolymers, <sup>1</sup>H NMR spectra of (tri)block copolymers, DSC, and TGA measurements of homo and (tri)block copolymers, SAXS pattern of triblock copolymer, SEC measurements of homopolymer before and after ozone treatment, XPS survey photoelectron spectra and Fe2p photoelectron spectra, energy-dispersive X-ray spectra of untreated and polymer-coated paper substrates and contact angle images (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de).

### ORCID

Christian Rüttiger: 0000-0003-0374-7890

Markus Gallei: 0000-0002-3740-5197

### Notes

The authors declare no competing financial interest.



## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Prof. M. Biesalski and his group (Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt) for analytical support. The authors acknowledge support in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts and partial support of the Smart Inorganic Polymer EU network (COST CM10302, SIPS).

## REFERENCES

- (1) Carraher, C. E.; Abd-El-Aziz, A. S.; Pittman, C.; Sheats, J.; Zeldin, M. A *Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*; Wiley: New York, 2003.
- (2) Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (3) Whittell, G. R.; Manners, I. Metallopolymers: New Multifunctional Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439–3468.
- (4) Whittell, G. R.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Manners, I. Functional soft materials from metallopolymers and metallocupramolecular polymers. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188.
- (5) Abd-El-Aziz, A. S.; Strohm, E. A. Transition metal-containing macromolecules: En route to new functional materials. *Polymer* **2012**, *53*, 4879–4921.
- (6) Gallei, M. The Renaissance of Side-Chain Ferrocene-Containing Polymers: Scope and Limitations of Vinylferrocene and Ferrocenyl Methacrylates. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 699–704.
- (7) Abd-El-Aziz, A. S.; Agatemor, C.; Etkin, N. Sandwich complex-containing macromolecules: property tunability through versatile synthesis. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 513–559.
- (8) Beladi-Mousavi, S. M.; Sadaf, S.; Walder, L.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Eigler, S.; Halbig, C. E. Poly(vinylferrocene) – Reduced Graphene Oxide as a High Power / High Capacity Cathodic Battery Material. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, No. 1600108.
- (9) Su, X.; Tan, K.-J.; Elbert, J.; Rüttiger, C.; Gallei, M.; Jamison, T. F.; Hatton, T. A. Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1272–1283.
- (10) Zhang, J.; Yan, J.; Pageni, P.; Yan, Y.; Wirth, A.; Chen, Y. P.; Qiao, Y.; Wang, Q.; Decho, A. W.; Tang, C. Anion-Responsive Metallopolymer Hydrogels for Healthcare Applications. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, No. 11914.
- (11) Lazzari, M.; López-Quintela, M. A. Block Copolymers as a Tool for Nanomaterial Fabrication. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1583–1594.
- (12) Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Mays, J. Macromolecular architectures by living and controlled/living polymerizations. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 1068–1132.
- (13) Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. Theory of Block Polymer Micelles: Recent Advances and Current Challenges. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4429–4440.
- (14) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (15) Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (16) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- (17) Hayward, R. C.; Pochan, D. J. Tailored Assemblies of Block Copolymers in Solution: It Is All about the Process. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3577–3584.
- (18) Schacher, F. H.; Ruper, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 7898–7921.
- (19) Discher, D. E.; Eisenberg, A. Polymer vesicles. *Science* **2002**, *297*, 967–973.
- (20) Han, D.; Tong, X.; Zhao, Y. Fast Photodegradable Block Copolymer Micelles for Burst Release. *Macromolecules* **2011**, *44*, 437–439.
- (21) Du, J.; Fan, L.; Liu, Q. pH-Sensitive Block Copolymer Vesicles with Variable Trigger Points for Drug Delivery. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8275–8283.
- (22) Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, C.; Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-*block*-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1037–1046.
- (23) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325–1349.
- (24) Clodt, J. I.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Abetz, C.; Höche, D.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Double Stimuli-Responsive Isoporous Membranes via Post-Modification of pH-Sensitive Self-Assembled Diblock Copolymer Membranes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 731–738.
- (25) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Iuzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- (26) Chen, T.; Ferris, R.; Zhang, J.; Ducker, R.; Zauscher, S. Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: Transduction mechanisms and applications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 94–112.
- (27) Hu, J.; Meng, H.; Li, G.; Ibekwe, S. I. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Mater. Struct.* **2012**, *21*, No. 053001.
- (28) Lee, H.-i.; Pietrasik, J.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Stimuli-responsive molecular brushes. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 24–44.
- (29) Smith, A. E.; Xu, X.; McCormick, C. L. Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 45–93.
- (30) Gregory, A.; Stenzel, M. H. Complex polymer architectures via RAFT polymerization: From fundamental process to extending the scope using click chemistry and nature's building blocks. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 38–105.
- (31) Schmidt, B. V. K. J.; Hetzer, M.; Ritter, H.; Barner-Kowollik, C. Modulation of the thermoresponsive behavior of poly(*N,N*-diethylacrylamide) via cyclodextrin host/guest interactions. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1306–1311.
- (32) Feng, X.; Sui, X.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. Electrografting of Stimuli-Responsive, Redox Active Organometallic Polymers to Gold from Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7865–7868.
- (33) Scheid, D.; Lederle, C.; Vowinkel, S.; Schäfer, C. G.; Stühn, B.; Gallei, M. Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 2583–2590.
- (34) Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Barner-Kowollik, C.; Gallei, M. Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 708–714.
- (35) Song, J.; Jańczewski, D.; Ma, Y.; van Ingen, L.; Ee Sim, C.; Goh, Q.; Xu, J.; Vancso, G. J. Electrochemically controlled release of molecular guests from redox responsive polymeric multilayers and devices. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 2477–2484.
- (36) Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **2013**, *32*, 5873–5878.
- (37) Foucher, D. A.; Tang, B.-Z.; Manners, I. Ring-Opening Polymerization of Strained, Ring-Tilted Ferrocenophanes: A Route to High Molecular Weight Poly(ferrocenylsilanes). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- (38) Manners, I. Ring-Opening Polymerization (ROP) of Strained Metallocenophanes: The Discovery and Development of a New route to High Molecular Weight Poly(metallocenes). *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371–381.
- (39) Bellas, V.; Rehahn, M. Polyferrocenylsilane-Based Polymer Systems. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.

- (40) Russell, A. D.; Musgrave, R. A.; Stoll, L. K.; Choi, P.; Qiu, H.; Manners, I. Recent developments with strained metallocenophanes. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *784*, 24–30.
- (41) Zhou, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529–3543.
- (42) Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P. Kinetics of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate Polymerization. Preparation of Polymeric Ferricinium Salts. *Macromolecules* **1970**, *3*, 105–107.
- (43) Pittman, C. U.; Hirao, A. Anionic homopolymerization of ferrocenylmethyl methacrylate. *J. Polym. Sci.* **1977**, *15*, 1677–1686.
- (44) Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. Defined Poly[styrene-block-(ferrocenylmethyl methacrylate)] Diblock Copolymers via Living Anionic Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463–1469.
- (45) Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Based Diblock Copolymers with Vinylferrocene, Ferrocenylmethyl Methacrylate, and [1]Dimethylsilaferrocenophane. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 889–896.
- (46) Hirano, T.; Yoo, H.-S.; Ozama, Y.; Abou El-Magd, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A. Precise Synthesis of Novel Ferrocene-Based Star-Branched Polymers by Using Specially Designed 1,1-Diphenylethylene Derivatives in Conjunction with Living Anionic Polymerization. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2010**, *20*, 445–456.
- (47) Chernyy, S.; Wang, Z.; Kirkensgaard, J. J. K.; Bakke, A.; Mortensen, K.; Ndoni, S.; Almdal, K. Synthesis and characterization of ferrocene containing block copolymers. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 495–503.
- (48) Hardy, C. G.; Ren, L.; Zhang, J.; Tang, C. Side-Chain Metallocene-Containing Polymers by Living and Controlled Polymerizations. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 230–245.
- (49) Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, S232–S263.
- (50) Hardy, C. G.; Zhang, J.; Yan, Y.; Ren, L.; Tang, C. Metallopolymers with transition metals in the side-chain by living and controlled polymerization techniques. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1742–1796.
- (51) Pietschnig, R. Polymers with pendant ferrocenes. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, S216–S231.
- (52) Ma, Y.; Dong, W.-F.; Hempenius, M. A.; Möhwald, H.; Vancso, G. J. Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 724–729.
- (53) Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. Patchy nanocapsules of poly-(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042–9049.
- (54) Staff, R. H.; Gallei, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Hydrophobic Nanocontainers for Stimulus-Selective Release in Aqueous Environments. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4876–4883.
- (55) Scheid, D.; von der Luhe, M.; Gallei, M. Synthesis of Breathing Metallopolymer Hollow Spheres for Redox-Controlled Release. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 1573–1580.
- (56) Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A. Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1591–1601.
- (57) Zhang, K.; Feng, X.; Sui, X.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. Breathing Pores on Command: Redox-Responsive Spongy Membranes from Poly(ferrocenylsilane)s. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 13789–13793.
- (58) Schöttner, S.; Hossain, R.; Rüttiger, C.; Gallei, M. Ferrocene-Modified Block Copolymers for the Preparation of Smart Porous Membranes. *Polymers* **2017**, *9*, 491–506.
- (59) Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Biesalski, M.; Gallei, M. Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, *98*, 429–436.
- (60) Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Redox-responsive polymer brushes grafted from polystyrene nanoparticles by means of surface initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981.
- (61) Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of “Sleeping” Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1844–1854.
- (62) Brandrup, J. I.; Edmund, E. A.; Grulke, H.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons, 1999.
- (63) Schwab, M.; Stühn, B. Asymmetric diblock copolymers-phase behaviour and kinetics of structure formation. *Colloid Polym. Sci.* **1997**, *275*, 341–351.
- (64) Chen, S. Y.; Huang, Y.; Tsiang, R. C. C. Ozonolysis efficiency of PS-b-PI block copolymers for forming nanoporous polystyrene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 1964–1973.
- (65) Mansky, P.; Harrison, C.; Chaikin, P.; Register, R.; Yao, N. Nanolithographic templates from diblock copolymer thin films. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2586–2588.
- (66) Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. Block copolymer lithography: periodic arrays of ~ 10 nm holes in 1 square centimeter. *Science* **1997**, *276*, 1401–1404.
- (67) Ho, K. Ozonation of hydrocarbon diene elastomers: a mechanistic study. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1986**, *24*, 2467–2482.
- (68) Han, L. M.; Rajeshwar, K.; Timmons, R. B. Film Chemistry Control and Electrochemical Properties of Pulsed Plasma Polymerized Ferrocene and Vinylferrocene. *Langmuir* **1997**, *13*, S941–S950.
- (69) Martinson, A. B. F.; DeVries, M. J.; Libera, J. A.; Christensen, S. T.; Hupp, J. T.; Pellin, M. J.; Elam, J. W. Atomic Layer Deposition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Using Ferrocene and. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4333–4339.
- (70) Dubois, C.; Herzog, N.; Rüttiger, C.; Geissler, A.; Grange, E.; Kunz, U.; Kleebe, H. J.; Biesalski, M.; Meckel, T.; Gutmann, T.; Gallei, M.; Andrieu-Brunsen, A. Fluid Flow Programming in Paper-Derived Silica-Polymer Hybrids. *Langmuir* **2017**, *33*, 332–339.
- (71) Rider, D. A.; Winnik, M. A.; Manners, I. Redox-controlled micellization of organometallic block copolymers. *Chem. Commun.* **2007**, 4483–4485.
- (72) Rüttiger, C.; Pfeifer, V.; Rittscher, V.; Stock, D.; Scheid, D.; Vowinkel, S.; Roth, F.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Elbert, J.; Ionescu, E.; Gallei, M. One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1129–1137.



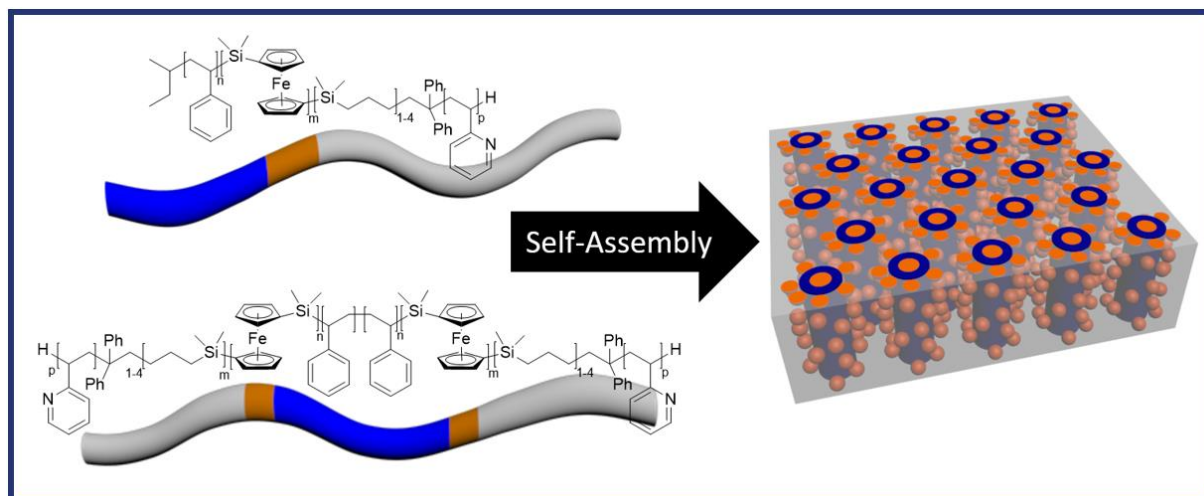
## 4.2. Herstellung und Selbstanordnung von Polyferrocenyldimethylsilan-basierten Tri- und Pentablockterpolymeren

Blockcopolymeren bestehen in ihrer einfachsten Art aus zwei unterschiedlichen Segmenten, die kovalent miteinander verknüpft sind. Hieraus können, wie in 2.4 und 4.1 gezeigt, Nanostrukturen in der Bulkphase gebildet werden. Wird die Anzahl an Segmenten erweitert, führt dies auch zu einer drastischen Zunahme der möglichen Morphologien. So sind für lineare ABC-Triblockterpolymere mehr als 30, teils sehr komplexe Morphologien zu beobachten.<sup>[21]</sup> Diese hängen hauptsächlich von der Art und Länge der einzelnen Segmente, der Reihenfolge der Blöcke, den jeweiligen Volumenanteilen und dem *Flory-Huggins* Wechselwirkungsparameter  $\chi$  ( $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$  und  $\chi_{AC}$ ) ab.<sup>[74, 420]</sup> Im Hinblick auf die Mikrophasenseparation konnten für die bereits gut untersuchten Triblockterpolymere wie Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PB-*b*-PMMA) und Polystyrol-*b*-Polybutadien-*b*-Poly(2-vinylpyridin) (PS-*b*-PB-*b*-P2VP) eine Reihe von Morphologien aufgezeigt werden.<sup>[182, 183]</sup> Im Bereich der Metallopolymere, wie bspw. für Polyferrocenyldimethylsilan-basierte (PFS) Triblockterpolymere existieren dagegen deutlich weniger Studien.<sup>[269, 421]</sup>

Die Synthese linearer ABC-Triblockterpolymere basierend auf Polystyrol (PS) und PFS mit variablem Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) Segment und deren Mikrophasenseparation wird in diesem Kapitel vorgestellt. Darüber hinaus wird die Synthese und Mikrophasenseparation von linearen CBABC-Pentablockterpolymeren mit PS als Mittelblock A, PFS als Segment B und PMMA oder P2VP als Blocksegment C beschrieben. Alle gewünschten Polymere konnten über die sequentielle anionische Polymerisation durch Verwendung unterschiedlicher Initiatorsysteme realisiert und polymeranalytisch charakterisiert werden. Im Fokus der Arbeit stand die Mikrophasenseparation der multifunktionalen ABC-Triblockterpolymere mit Molekulargewichten von etwa  $90 \text{ kg mol}^{-1}$ , welche mittels TEM-Aufnahmen und SAXS-Experimenten näher untersucht werden sollten. Dabei konnten für alle Systeme hoch geordnete, nanoskalige Strukturen beobachtet werden. Eine besonders auffällige Morphologie wurde für das P2VP-haltige Triblockterpolymer anhand von TEM-Aufnahmen gezeigt. Zylinder aus PS-Domänen mit sphärischer PFS-Korona in einer Matrix aus P2VP konnten bestimmt werden. Zusätzlich konnte im Zentrum eines jeden PS-Zylinders noch eine zusätzliche PFS-Domäne zugeordnet werden. Diese Morphologie ist für reine ABC-Triblockterpolymere nur mit einem noch geringen Anteil an aus der Synthese verbliebenen PS-*b*-PFS Präkursorpolymer zu erklären. Für die synthetisierten CBABC-Pentablockterpolymere mit Molekulargewichten von etwa  $50 \text{ kg mol}^{-1}$  wurden im Vergleich dazu deutlich feinere,



lamellenartige Strukturen ohne erkennbare Separation in drei unterschiedliche Domänen beobachtet.



**Abbildung 31:** *Table of Content* Grafik zu "Herstellung und Selbstanordnung von Polyferrocenyldimethylsilan-basierten Tri- und Pentablockterpolymeren". Mit Genehmigung aus Referenz [422] übernommen.<sup>[422]</sup> Copyright © 2019, Elsevier.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY veröffentlicht:

C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Preparation and Self-Assembly of Polyferrocenyldimethylsilane-Containing Tri- and Pentablock Terpolymers“, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 882, 80-89 (Special Issue: *Metallopolymers*).

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1016/j.jorganchem.2019.01.001) verfügbar.

Publiziert von Elsevier – © 2019 – mit Genehmigung verwendet.



Contents lists available at ScienceDirect

## Journal of Organometallic Chemistry

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jorganchem](http://www.elsevier.com/locate/jorganchem)

## Preparation and self-assembly of polyferrocenyldimethylsilane-containing tri- and pentablock terpolymers

Christian Rüttiger<sup>a</sup>, Lea Gemmer<sup>a</sup>, Sebastian Schöttner<sup>a</sup>, Björn Kuttich<sup>b</sup>, Bernd Stühn<sup>b</sup>, Markus Gallei<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Ernst-Berl-Institute of Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287, Darmstadt, Germany<sup>b</sup> Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8, D-64289, Darmstadt, Germany

## ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 29 October 2018  
Received in revised form  
19 December 2018  
Accepted 3 January 2019  
Available online 4 January 2019

**Keywords:**  
Metallopolymers  
Block copolymers  
Morphology  
Anionic polymerization  
Ferrocenes

## ABSTRACT

Functional block copolymers (BCPs) featuring metal moieties are a unique class of materials because of their switching capabilities and pronounced microphase separation behaviour. Within this work, ABC and CBABC tri- and pentablock terpolymers consisting of polystyrene (PS), poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophane) (PFS) and a third block segment C either consisting of poly(methyl methacrylate) (PMMA) or poly(2-vinylpyridine) (P2VP) were synthesized via sequential living anionic polymerization. Well-defined polymers having molar masses up to 90 kg mol<sup>-1</sup> and low dispersity index values, *D*, below 1.10 were obtained. The multi-functional BCPs were characterized with respect to their constitution and composition by size-exclusion chromatography (SEC) measurements and NMR spectroscopy. Focus of this work was to study the microphase separation of the metal-containing tri- and pentablock terpolymers by (scanning) transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. Highly ordered structures at the nanoscale were observed comprising lamellar or cylindrical morphologies with more complex core-shell cylindrical morphologies for the organometallic block segment. This structure formation was more pronounced in case of P2VP-containing ABC terblock copolymers. Finally, synthetic approaches for the preparation of CBABC pentablock terpolymers were presented and the obtained bulk morphologies of these polymers were investigated by TEM and SAXS measurements.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Block copolymers (BCP) have garnered significant attention because of their capability of forming fascinating nanostructures comprising lamellae, cylinders, spheres or more complex (co) continuous morphologies [1–3]. As a consequence, BCPs have found applications in many diverse areas including nanolithography, drug delivery, and separation technologies [4–9]. Moreover, so-called *smart* or functional BCPs featuring chemically or physically addressable building blocks can be designed to alter polymer conformation, solubility, or even covalent linkages, as a function of external triggers. Common stimuli include temperature, pH, light, redox reagents and electrical fields [10–18]. For instance, BCPs featuring polyvinylpyridine (PVP) block segments and their microphase-separated structures are capable of complexing metal

ions or nanoparticles within their segregated domains [19].

Functional BCPs featuring metal centers – like the ferrocene moiety – and which consist of two or more block segments are much less investigated regarding their nano structure formation, especially in the bulk state. In general, such metal-containing polymers – also referred to as *metallopolymers* – are potential candidates for many different applications and readers are referred to comprehensive reviews, as given by Zhou et al. [13], the Tang group [20–22], and other authors [23–25]. Enormous efforts of the scientific community in terms of the design of complex and functional BCPs have been carried out during the last decade, but there are still significant challenges to overcome. In the field of metallopolymers, a synthetic breakthrough for the preparation of switchable ferrocene-containing polymers having the metal centers as part of the polymer main chain, was the ring-opening polymerization (ROP) of strained *ansa*-metallocenophanes. The most prominent example is the 1,1'-dimethylsilaferrocenophane (FS) monomer, found by Manners and co-workers [26–29]. Since Manners' discovery, high-molecular weight polyferrocenyldimethylsilanes

\* Corresponding author.  
E-mail address: [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de) (M. Gallei).

(PFS) and a manifold of PFS-based diblock copolymers with interesting properties were synthesized [13].

In general, the design and addition of a third polymer block segment leads to the formation of ABC triblock terpolymers. Compared to the above-mentioned diblock copolymers, an increase up to more than 30 possible and complex morphologies can be observed by varying the kind of polymers and their block lengths [30–33]. Additionally, the order of the block segments A, B and C and their corresponding Flory-Huggins interaction parameters  $\chi$  ( $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$ ,  $\chi_{AC}$ ) are some reasons for the large number of different morphologies, while the size of the BCP domains is controlled by the degree of polymerization,  $N$  [30,34]. From a polymer chemist's point of view, the most thoroughly investigated morphologies for ABC triblock terpolymers in the bulk state are polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(methyl methacrylate) (SBM) and polystyrene-*block*-poly(ethylene-*co*-butylene)-*block*-poly(methyl methacrylate) (SEBM), as investigated by Krausch, Abetz and Stadler [35,36], or polystyrene-*block*-polybutadiene-*block*-poly(vinylpyridine)s (SBV) [37].

In general, controlled or living polymerization methods are widely used for the preparation of such polymer architectures, both including ABC and symmetric CBABC pentablock terpolymers. The latter multiblock terpolymers are less investigated, but some studies proved an improved mechanical stability making them also useful for practical applications like drug delivery or carrier systems [32,38–41]. In the field of metallopolymer, some studies on triblock terpolymers have been carried out, with much less for pentablock terpolymers. A recent study compares blends of functional diblock copolymers with polyvinylferrocene as metallopolymer with the corresponding triblock terpolymers for the preparation of nanocapsules [42]. As an important finding, the usability of the metal-containing triblock terpolymers turned out to be advantageous with respect to microphase separation and triggered release properties compared to the corresponding blend systems. PFS-containing triblock terpolymers [43] and their interesting and complex morphologies have been reported for PS-*b*-PI-*b*-PFS for the preparation of square-symmetry microdomains [44] and as magnetic templates [45], star polymers for PS, PI and PFS with alternating cylinders and two different Archimedean tiling patterns [46], for PS-*b*-PFS-*b*-PMMA [47] and a first communication on PS-*b*-PFS-*b*-P2VP [48]. In the field of symmetric pentablock terpolymers having two PFS segments (PMMA-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-PMMA), Datta and Rehahn reported first results on the bulk morphology within a communication [49].

Within the present work, the preparation of P2VP-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-P2VP and PMMA-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-PMMA pentablock terpolymers as well as the corresponding linear triblock terpolymers have been synthesized by using living anionic polymerization strategies. The tri- and pentablock terpolymers have been studied with respect to their composition and thermal properties by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC), and differential scanning calorimetry (DSC). A focus of this work was to gain insights into the microphase separation by transmission electron microscopy (TEM) and small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements. For all designed terpolymers, microphase separation occurred leading to interesting morphologies at the nanometer length scale.

## 2. Experimental section

### 2.1. Reagents

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA, USA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MA, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), ABCR (Karlsruhe, Germany) and

used as received unless otherwise stated. Deuterated solvents were purchased from Sigma-Aldrich. Tetrahydrofuran (THF) was distilled from sodium/benzophenone prior to the addition of 1,1'-diphenylethylene (DPE) and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Styrene (S), methyl methacrylate (MMA), 2-vinylpyridine (2VP) and 1,1'-dimethylsilacyclobutane (DMSB) were dried by stirring over calcium hydride ( $\text{CaH}_2$ ) or triethylaluminum and cryo-transferred prior to use. 1,1'-dimethylsilaferrocenophane (FS) [50] was synthesized and purified described elsewhere. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in a small amount of freshly distilled THF and treated with *sec*-butyllithium. After stirring at room temperature for 1 h, THF was removed *in vacuo* and dried LiCl was transferred and stored in a glovebox. DPE was dried by adding a small amount of *n*-BuLi followed by cryo-transfer. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen or argon using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a coldwell apparatus.

### 2.2. Instrumentation

NMR spectra were recorded on a Bruker DRX 300 spectrometer (Billerica, MA, USA) working at 300 MHz. NMR chemical shifts are referenced relative to the used solvent. Standard size-exclusion chromatography (SEC) was performed with a system composed of a 1260 IsoPump – G1310B – (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VW-detector – G1314F – at 254 nm (Agilent Technologies) and a 1260 RI-detector – G1362A – at 30 °C (Agilent Technologies), THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>-1</sup>) on a SDV column set from PSS (Polymer Standard Service (PSS), Mainz, Germany) (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, SDV 10<sup>6</sup>). Calibration was carried out using PS standards (from PSS). For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC® UniChrom 8.2 was used. For determining the thermal properties of the synthesized polymers, differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 (Columbus, OH, USA) in a temperature range of –20 °C to 170 °C with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup> under nitrogen atmosphere. Second heat run was used for evaluation of thermal properties by using Mettler Toledo STAR® 14 software. Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out using a Zeiss EM 10 electron microscope (Oberkochen, Germany) operating at 60 kV with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle, Morrenweis, Germany) in bright field mode or a JEOL JEM-2100F microscope (JEOL, Tokyo, Japan) equipped with a field emission gun operating at a nominal acceleration voltage of 200 kV. The 2100F was operated in scanning TEM (STEM) mode. The samples were investigated using a JEOL single tilt holder. Small angle X-ray scattering (SAXS) was performed using a laboratory set-up (Molecular Metrology, Northampton, MA, USA). We used the  $K\alpha$ -line of a copper X-ray tube with a wavelength of  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  monochromated and focused by a X-ray mirror and collimated by a pinhole collimation system. Data were recorded on a 2-D multiwire detector. Since all samples scattered isotropically data was radially averaged resulting in intensity vs. magnitude of the scattering vector  $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , with  $2\theta$  denoting the scattering angle. With the given sample-detector distance of 1.5 m, the accessible range of scattering vectors was  $0.008 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ .  $q$ -scaling was calibrated by measuring silver behenate. The sample holder was sealed by aluminum foil.

### 2.3. Synthesis of linear triblock terpolymers

#### 2.3.1. Synthesis of PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub>

In an ampule equipped with a stirring bar, 600 mg (5.76 mmol) styrene was dissolved in 40 mL of dry THF and the solution was cooled down to –78 °C. The polymerization was initiated by quick



addition of 19.3  $\mu\text{L}$  *s*-BuLi (0.025 mmol, 1.3 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion. After taking an aliquot for SEC measurement, 200 mg (0.83 mmol) FS dissolved in 1 mL THF was quickly added with a syringe and the reaction was stirred for 3 h at room temperature. An aliquot was taken for SEC and NMR measurement and 18  $\mu\text{L}$  (0.13 mmol) DPE and 6.4  $\mu\text{L}$  (0.05 mmol) DMSB were added. After 1 h at room temperature, 5 mL THF with 10.5 mg LiCl (0.25 mmol, 10  $\text{\AA}$ ) were added. The reaction mixture was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$  and 620 mg (6.19 mmol) MMA was quickly added. After 13 h the polymerization was terminated by the addition a small amount of degassed methanol and the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed several times with methanol, dried under vacuum (1.31 g). For separation of residual PS and PS-*b*-PFS polymer impurities, a part of the polymer mixture was again dissolved in THF followed by the dropwise addition of *n*-hexane until the polymer precipitated. The polymer fraction was collected by filtration and dried *in vacuo*.

**SEC (vs PS):** PS:  $M_n = 22\,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 22\,700\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.03$ .

PS-*b*-PFS:  $M_n = 28\,500\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 29\,900\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.05$ .

PS-*b*-PFS-*b*-PMMA:  $M_n = 63\,300\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 64\,600\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.02$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.20–6.91 (m, 3- $\text{H}_4/5$ ), 6.81–6.36 (m, 2- $\text{H}_3$ ), 4.25 (s, 4- $\text{H}_8$ ), 4.04 (s, 4- $\text{H}_7$ ), 3.60 (s, 3- $\text{H}_{11}$ ), 2.03–0.80 (m, backbone  $\text{H}_{1/2/9/10}$ ), 0.40 (s, 6- $\text{H}_6$ ).

#### 2.3.2. Synthesis of PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub>

In an ampule equipped with a stirring bar, 600 mg (5.76 mmol) styrene was dissolved in 40 mL of dry THF and the solution was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$ . The polymerization was initiated by quick addition of 19.3  $\mu\text{L}$  *s*-BuLi (0.025 mmol, 1.3 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion. After taking an aliquot for SEC measurement, 200 mg (0.83 mmol) FS dissolved in 1 mL THF was quickly added with a syringe and the reaction was stirred for 3 h at room temperature. An aliquot was taken for SEC and NMR measurement and 18  $\mu\text{L}$  (0.13 mmol) DPE and 6.4  $\mu\text{L}$  (0.05 mmol) DMSB were added. After 1 h 5 mL THF with 10.5 mg LiCl (0.25 mmol, 10  $\text{\AA}$ ) were added. The reaction mixture was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$  and 600 mg (5.71 mmol) V2P was quickly added. After 13 h the polymerization was terminated by the addition a small amount of degassed methanol and the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed several times with methanol, dried under vacuum (1.29 g). For separation of residual PS and PS-*b*-PFS polymer impurities, a part of the polymer mixture was again dissolved in THF followed by the dropwise addition of water until the polymer precipitated. The polymer fraction was collected by filtration and dried *in vacuo*.

**SEC (vs PS):** PS:  $M_n = 26\,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 28\,000\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.08$ .

PS-*b*-PFS:  $M_n = 31\,900\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 35\,100\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.10$ .

PS-*b*-PFS-*b*-P2VP:  $M_n = 72\,800\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 79\,400\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.09$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 8.40–8.08 (m, 1- $\text{H}_{11}$ ), 7.26–6.20 (m, 8- $\text{H}_{3-5/12-14}$ ), 4.21 (s, 4- $\text{H}_8$ ), 4.01 (s, 4- $\text{H}_7$ ) 2.30–1.26 (m, backbone  $\text{H}_{1/2/9/10}$ ), 0.45 (m, 6- $\text{H}_6$ ).

#### 2.4. Synthesis of symmetrical pentablock terpolymers

##### 2.4.1. Synthesis of PS<sub>230</sub>-(*b*-PFS<sub>15</sub>-*b*-PMMA<sub>118</sub>)<sub>2</sub>

In an ampule equipped with a stirring bar, 660 mg (6.34 mmol) styrene was dissolved in 40 mL of dry THF and the solution was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$ . The polymerization was initiated by quick addition of 61  $\mu\text{L}$  lithium naphthalenide (0.055 mmol, 0.9 M

solution in THF) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion. After taking an aliquot for SEC measurement, 220 mg (0.91 mmol) FS dissolved in 1 mL THF was quickly added with a syringe and the reaction was stirred for 3 h at room temperature. An aliquot was taken for SEC and NMR measurement and 38.8  $\mu\text{L}$  (0.27 mmol) DPE and 14.1  $\mu\text{L}$  (0.11 mmol) DMSB were added. After 1 h 3 mL THF with 11 mg LiCl (0.26 mmol) were added. The reaction mixture was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$  and 670 mg (6.69 mmol) MMA was quickly added. After 10 h the polymerization was terminated by the addition a small amount of degassed methanol and the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed several times with methanol, dried under vacuum. (1.30 g).

**SEC (vs PS):** PS:  $M_n = 23\,900\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 24\,800\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.03$ .

PFS-*b*-PS-*b*-PFS:  $M_n = 30\,800\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 33\,300\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.08$ .

PMMA-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-PMMA:  $M_n = 45\,200\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 49\,300\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.09$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.20–6.90 (m, 3- $\text{H}_4/5$ ), 6.80–6.35 (m, 2- $\text{H}_3$ ), 4.22 (s, 4- $\text{H}_8$ ), 4.01 (s, 4- $\text{H}_7$ ), 3.60 (s, 3- $\text{H}_{11}$ ), 2.10–0.79 (m, backbone  $\text{H}_{1/2/9/10}$ ), 0.45 (s, 6- $\text{H}_6$ ).

##### 2.4.2. Synthesis of PS<sub>231</sub>-(*b*-PFS<sub>16</sub>-*b*-P2VP<sub>95</sub>)<sub>2</sub>

In an ampule equipped with a stirring bar, 600 mg (5.76 mmol) styrene was dissolved in 40 mL of dry THF and the solution was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$ . The polymerization was initiated by quick addition of 56  $\mu\text{L}$  lithium naphthalenide (0.05 mmol, 0.9 M solution in THF) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion. After taking an aliquot for SEC measurement, 200 mg (0.83 mmol) FS dissolved in 1 mL THF was quickly added with a syringe and the reaction was stirred for 3 h at room temperature. An aliquot was taken for SEC and NMR measurement and 35  $\mu\text{L}$  (0.25 mmol) DPE and 12.9  $\mu\text{L}$  (0.1 mmol) DMSB were added. After 1 h 3 mL THF with 22 mg LiCl (0.52 mmol, 10  $\text{\AA}$ ) were added. The reaction mixture was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$  and 590 mg (5.61 mmol) V2P was quickly added. After 13 h the polymerization was terminated by the addition a small amount of degassed methanol and the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed several times with methanol, dried under vacuum. (1.18 g).

**SEC (vs PS):** PS:  $M_n = 24\,100\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 24\,800\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.03$ .

PFS-*b*-PS-*b*-PFS:  $M_n = 32\,600\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 36\,800\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.13$ .

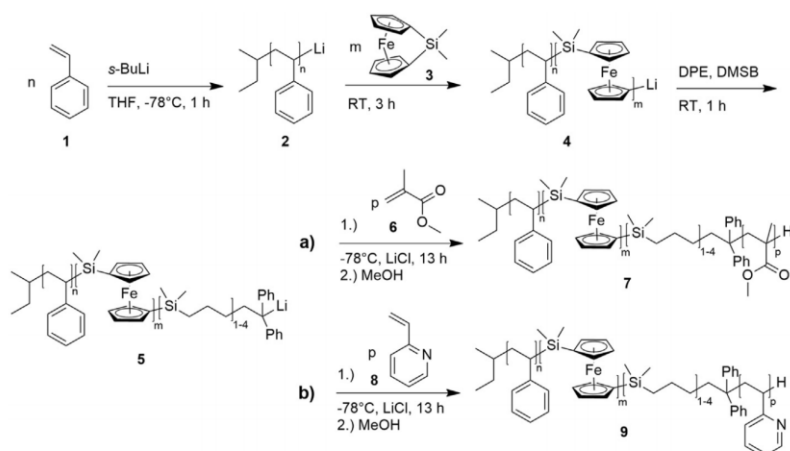
P2VP-*b*-PFS-*b*-PS-*b*-PFS-*b*-P2VP:  $M_n = 43\,400\text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 45\,400\text{ g mol}^{-1}$ ;  $D = 1.05$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 8.289–8.06 (m, 1- $\text{H}_{11}$ ), 7.25–6.20 (m, 8- $\text{H}_{3-5/12-14}$ ), 4.21 (s, 4- $\text{H}_8$ ), 4.01 (s, 4- $\text{H}_7$ ) 2.35–1.26 (m, backbone  $\text{H}_{1/2/9/10}$ ), 0.45 (m, 6- $\text{H}_6$ ).

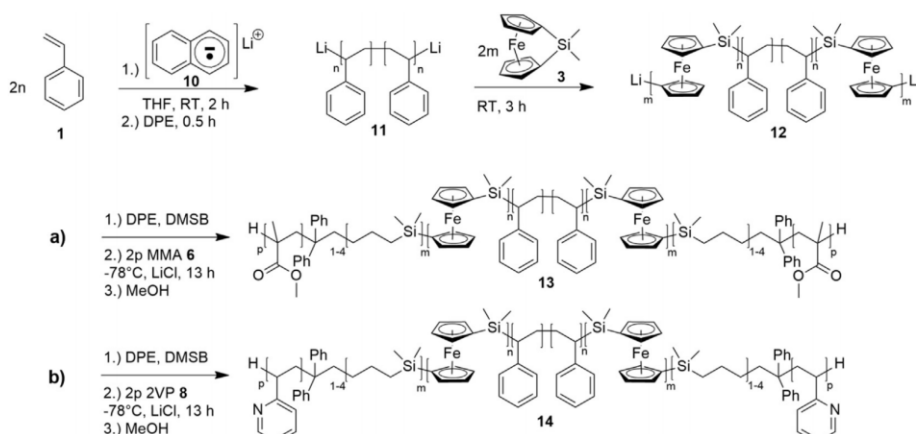
### 3. Results and discussion

#### 3.1. Synthesis of metallopolymer-containing tri- and pentablock terpolymers

Different triblock terpolymers and symmetrical pentablock terpolymers consisting of PS, PFS as metallopolymer and either PMMA or P2VP have been prepared according to Scheme 1 and Scheme 2. Starting from the polymerization of styrene **1**, which was initiated with *sec*-butyllithium as initiator in THF, 1,1'-dimethylsilaferrocenophane **3** has been added for the formation of PS-*b*-PFS macro-anions **4**. The final triblock terpolymers PS-*b*-PFS-*b*-PMMA **7** or PS-*b*-PFS-*b*-P2VP **9** were obtained after the addition of the corresponding monomers MMA or V2P, respectively. The rather low



**Scheme 1.** Synthesis of triblock terpolymers PS-*b*-PFS-*b*-PMMA **7** and PS-*b*-PFS-*b*-P2VP **9** by sequential anionic polymerization of styrene **1**, initiated by *sec*-butyllithium at low temperatures followed by polymerization of 1,1'-dimethylsiliferrocenophane (FS) **3** at room temperature. After endfunctionalization with 1,1'-diphenylethylene (DPE) and 1,1'-dimethylsilacyclobutane (DMSB) **5** a) methyl methacrylate (MMA) **6** or b) 2-vinylpyridine (2VP) **8** was polymerized in the presence of LiCl at low temperatures.



**Scheme 2.** Anionic polymerization of symmetric PS-(*b*-PFS-*b*-PMMA)<sub>2</sub> (**13**, a) or PS-(*b*-PFS-*b*-P2VP)<sub>2</sub> (**14**, b) pentablock terpolymer by initiation of styrene (**1**) with lithium naphthalenide (**10**) to obtain the bifunctional macroinitiator (**11**). After polymerization of FS monomer (**3**) and endcapping with DPE and DMSB at room temperature, a) MMA or b) 2VP is polymerized in the presence of LiCl at low temperatures.

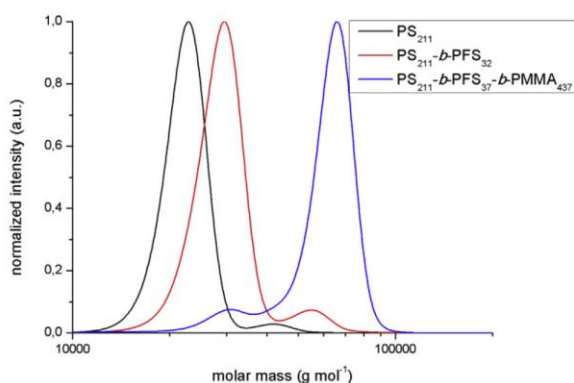
reactivity of the FS living carbanion **4** can be overcome by increasing the temperature [51] or by the addition of the so-called carbanion pump, 1,1'-dimethylsilacyclobutane (DMSB) [52] in order to increase the macro-anion chain end reactivity. Therefore, prior to the addition of the MMA **6** or 2VP **8**, end-functionalization with 1,1'-diphenylethylene (DPE) and DMSB was carried out. The final triblock terpolymers are purified by inverse precipitation in order to remove small amounts of residual PS homopolymer and PS-*b*-PFS diblock copolymer impurities (see also experimental section).

In a similar way, the corresponding symmetric pentablock terpolymers PS-(*b*-PFS-*b*-PMMA)<sub>2</sub> **13** and PS-(*b*-PFS-*b*-P2VP)<sub>2</sub> **14** were prepared by sequential living anionic polymerization (Scheme 2), but with lithium naphthalenide **10** as bifunctional initiator for the anionic polymerization of styrene in order to prepare the bifunctional PS macro anion **11**.

All synthesized polymers were characterized by means of size-exclusion chromatography (SEC) and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy to prove the successful polymerizations. The molar masses as well as

dispersity index values, *D*, of PS, PS-*b*-PFS block segments and for the PS-(*b*-PFS-*b*-PMMA)<sub>2</sub> or PS-(*b*-PFS-*b*-P2VP)<sub>2</sub> were determined by SEC measurements vs. PS calibration in THF (exemplary Fig. 1 and also Figs. S1, S3, S5). Due to the fact that SEC measurements are based on the hydrodynamic radii of the polymers by using PS as standard, deviations for the metallopolymers can appear [53–55]. Therefore, the molar masses were additionally calculated by the molar ratio as determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (exemplary Fig. 2 and also Figs. S2, S4, S6) in combination with the molar mass of the PS homopolymers determined via SEC measurements vs. PS standards. Measured and calculated molar masses, *M<sub>n</sub>*, dispersity index values, *D*, molar amounts, *n<sub>x</sub>*, and volume contents, *φ<sub>x</sub>*, of PS, PFS and PMMA or P2VP are compiled in Table 1.

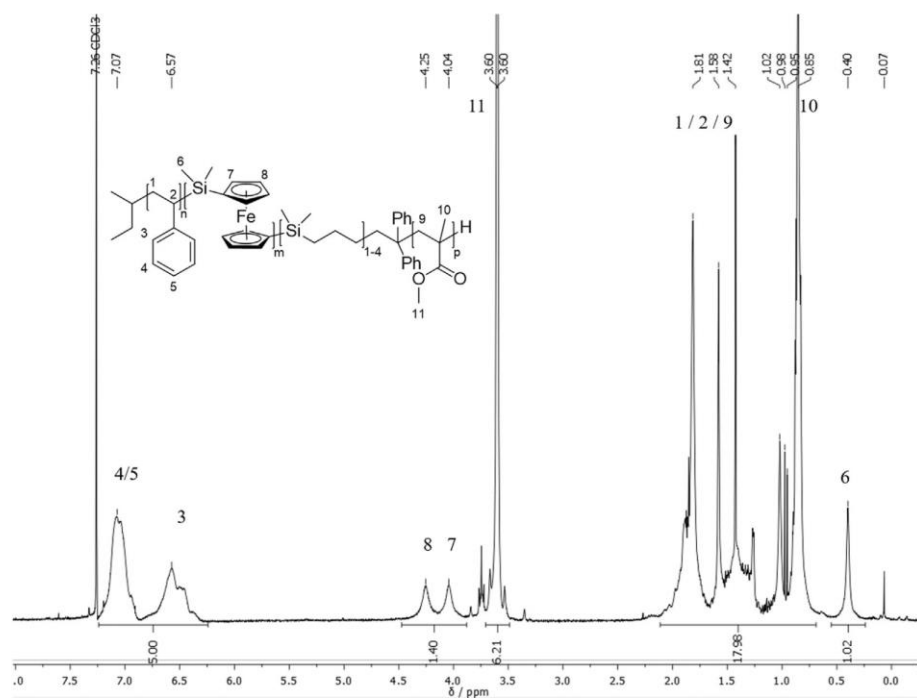
As can be concluded from Table 1, dispersity index values, *D*, of all polymers were in the range of 1.02–1.11 showing excellent control over the sequential anionic polymerization. Furthermore, for each tri- or pentablock terpolymer a significant increase of the measured or calculated molar mass could be obtained proving the



**Fig. 1.** Molar mass distributions obtained by SEC measurements vs. PS standards in THF as eluent for PS<sub>211</sub> (black line), PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>32</sub> (red line) and PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub> (blue line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

successful polymer chain extension after monomer addition. Comparisons of the overall molar masses determined by SEC measurements vs. PS standards and molar masses calculated by <sup>1</sup>H NMR data lead to a discrepancy of the obtained values. As mentioned before, this was due to the fact that SEC is a relative method and especially the hydrodynamic radii of synthesized tri- and pentablock terpolymers differ compared to SEC vs. PS standards. As a consequence the determined values derived from <sup>1</sup>H NMR data were closer to the absolute molar masses. These values were used in this study for subsequent calculations and interpretations on the obtained morphologies (*cf.* the following sections). Molar masses of the synthesized triblock terpolymers were

74.7 kg mol<sup>-1</sup> for the PMMA – or 93.3 kg mol<sup>-1</sup> for the P2VP-containing polymers. The corresponding triblock terpolymers were purified by inverse precipitation in order to reduce the amount of formed diblock copolymer impurities. In detail, by this step the amount of diblock copolymer of 38% after the sequential polymerization was reduced to 13%. The residual diblock copolymer precursors for both triblock terpolymer syntheses (SEC traces in Fig. 1 and Fig. S1, blue lines) were formed during the addition of DPE, DMSB and MMA or 2VP monomer, respectively. Volume fractions of 80% for PS and 20% for PFS were calculated for the final blend system based on <sup>1</sup>H NMR data for each diblock copolymer. The volume fractions for the purified triblock terpolymers differed slightly between, *i.e.* 32/11/57 for PS/PFS/PMMA and 29/9/62 for PS/PFS/P2VP. In the case of both pentablock terpolymers molar masses of 54.3 kg mol<sup>-1</sup> and 51.8 kg mol<sup>-1</sup> for the PMMA- and P2VP-containing polymer were obtained. Besides some impurities of about 14% of diblock copolymer precursor PS<sub>230</sub>-(*b*-PFS<sub>15</sub>)<sub>2</sub>, a slightly bimodal distribution was obtained within the molar mass distribution of the corresponding pentablock terpolymer PS<sub>230</sub>-(*b*-PFS<sub>15</sub>-*b*-PMMA<sub>118</sub>)<sub>2</sub> (Fig. S3). This might be due to termination reactions during the polymerization of the third block segment. A possible explanation for the additional appearance of molar mass distribution compared to the P2VP-containing multiblock copolymers is the more reactive MMA repeating unit, allowing for backbiting and intermolecular reactions during anionic polymerization. SEC measurement of PS<sub>231</sub>-(*b*-PFS<sub>16</sub>-*b*-P2VP<sub>95</sub>)<sub>2</sub> revealed a unimodal distribution and no significant residuals of PS<sub>230</sub>-(*b*-PFS<sub>16</sub>)<sub>2</sub> precursor. Also, the calculated volume contents for both CBABC polymers revealed ratios of around 50% PS, 12% or 13% PFS and around 40% PMMA or P2VP, respectively (see Table 1). Thermal analysis was carried out using differential scanning calorimetry (DSC) measurements to further prove the preparation of tri- and pentablock terpolymers. Moreover, the presence of individual glass



**Fig. 2.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub> in CDCl<sub>3</sub>.



**Table 1**

Summarized molar masses ( $M_n$ ) determined by SEC and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, dispersity index values ( $\bar{D}$ ), molar amount ( $n$ ) and volume fraction ( $\phi$ ) of PS, PFS and PMMA or P2VP of synthesized polymers calculated by SEC measurements and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

Polymer	$M_n^a$	$M_n^b$	$\bar{D}^c$	$n_{\text{PS/PFS/PMMA}}^d$	$\phi_{\text{PS/PFS/PMMA}}^e$
PS <sub>211</sub>	22.0	—	1.03	—	—
PS <sub>211</sub> - <i>b</i> -PFS <sub>32</sub>	28.5	28.4	1.05	88/12	80/20
PS <sub>211</sub> - <i>b</i> -PFS <sub>37</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>437</sub>	63.3	74.7	1.02	31/5/64	32/11/57
PS <sub>250</sub>	26.0	—	1.08	—	—
PS <sub>250</sub> - <i>b</i> -PFS <sub>32</sub>	31.9	33.7	1.10	88/12	80/20
PS <sub>250</sub> - <i>b</i> -PFS <sub>39</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>551</sub>	72.8	93.3	1.09	30/5/65	29/9/62
PS <sub>230</sub>	24.0	—	1.04	—	—
PS <sub>230</sub> -( <i>b</i> -PFS <sub>15</sub> ) <sub>2</sub>	30.8	30.9	1.07	88/12	80/20
PS <sub>230</sub> -( <i>b</i> -PFS <sub>15</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>118</sub> ) <sub>2</sub>	45.2	54.3	1.09	47/6/47	47/12/41
PS <sub>231</sub>	24.1	—	1.03	—	—
PS <sub>231</sub> -( <i>b</i> -PFS <sub>16</sub> ) <sub>2</sub>	32.6	31.4	1.11	88/12	80/20
PS <sub>231</sub> -( <i>b</i> -PFS <sub>16</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>95</sub> ) <sub>2</sub>	43.4	51.8	1.05	51/7/42	49/13/38

<sup>a</sup> Molar masses in kg mol<sup>-1</sup> determined by SEC (vs. PS standards, THF).

<sup>b</sup> Molar masses in kg mol<sup>-1</sup> determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy of block-, tri- and pentablock co- and terpolymers.

<sup>c</sup>  $\bar{D}$  values determined by SEC in THF.

<sup>d</sup> Molar amount ( $n_i$ ) in % of PS, PFS, PMMA and P2VP calculated by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy.

<sup>e</sup> Volume fraction ( $\phi$ ) in % of PS, PFS, PMMA and P2VP estimated by using the densities of the corresponding homopolymers 1.05 g cm<sup>-3</sup>, 1.26 g cm<sup>-3</sup>, 1.18 g cm<sup>-3</sup> and 1.15 g cm<sup>-3</sup> [56,57], respectively.

transition temperatures,  $T_g$ , gives first evidences for microphase separation of the block segments. Measurements were performed for bulk samples of all tri- and pentablock terpolymers between -20 °C and 170 °C with a heat rate 10 K min<sup>-1</sup> and all results are compiled in Table 2. The corresponding thermograms can be found in Fig. S7.

For all investigated polymers, glass transition temperatures,  $T_g$ , of around 100 °C could be observed, which correspond to PS or P2VP, respectively. However, a distinction between the  $T_g$  values of PS or P2VP cannot be observed because both  $T_g$  values are too close to each other. A characteristic  $T_g$  at about 128 °C could be found for syndiotactic PMMA [58]. While the  $T_g$  for PFS at around 30 °C is less pronounced, endothermic melting points,  $T_m$ , at around 130 °C were obtained for all polymers [59]. However, the  $T_m$  overlapped with the  $T_g$  for the PMMA segment. The less pronounced glass transition temperature for the PFS segment might be due to the low amount of PFS compared to PS, PMMA and P2VP and due to the presence of comparably short PFS chains.

In summary, the successful syntheses for the different tri- and pentablock terpolymers based on PS, PFS and PMMA or P2VP by means of sequential anionic polymerization were proven by SEC and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. Within the next section microphase separation of these multi-functional block terpolymers will be investigated by TEM and SAXS measurements.

### 3.2. Microphase separation of tri- and pentablock terpolymers

As described in the introduction, an increase with respect to structural complexity for ABC and CBABC terpolymers compared to

**Table 2**

Data for glass transition temperatures ( $T_g$ ) and melting points ( $T_m$ ) of synthesized tri- and pentablock terpolymers by DSC measurements applied with a heat rate of 10 K min<sup>-1</sup> under nitrogen atmosphere.

Polymer	$T_g$ PS/P2VP/°C	$T_g$ PMMA/°C	$T_m$ PFS/°C
PS <sub>211</sub> - <i>b</i> -PFS <sub>37</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>437</sub>	101	≈ 128	≈ 133
PS <sub>250</sub> - <i>b</i> -PFS <sub>39</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>551</sub>	99	—	129
PS <sub>230</sub> -( <i>b</i> -PFS <sub>15</sub> - <i>b</i> -PMMA <sub>118</sub> ) <sub>2</sub>	101	≈ 128	≈ 132
PS <sub>231</sub> -( <i>b</i> -PFS <sub>16</sub> - <i>b</i> -P2VP <sub>95</sub> ) <sub>2</sub>	97	—	132

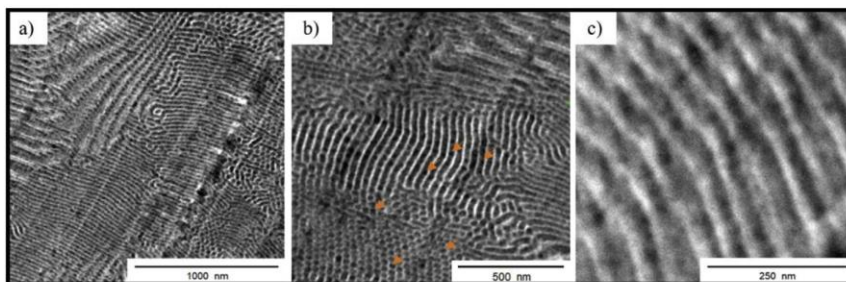
AB block copolymers is expected. A large number of different self-assembled domains, which strongly depend on the polymer architecture, sequence and composition, are accessible. In order to investigate the microphase separation for all prepared tri- and pentablock terpolymers within this study, polymer bulk samples were prepared by dissolving the polymer in methylene chloride followed by slow evaporation of the solvent. In the next step, polymer samples were subjected to thermal annealing in an atmosphere of nitrogen at 160 °C for 36 h (triblock terpolymers) or 40 h (pentablock terpolymers), respectively. Ultrathin slices were prepared by ultramicrotoming and collected on TEM copper grids for TEM investigations. In the first part of this section, both synthesized ABC triblock terpolymers will be discussed in terms of self-assembly behavior examined by TEM and SAXS measurements. In Fig. 3, TEM images of polymer PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub> are given revealing a complex morphology with both lamellar and cylindrical separated domains. Considering the volume fraction of each block segment, PMMA with 57% represents the major component, which belongs to the bright lamellar domains. The lamellae distance between two bright lamellae was determined to be 37 ± 8 nm. On the other side, the PS segment ( $\phi_{\text{PS}} = 32\%$ ) formed the cylinders or together with the PFS segment the second lamellae. In case of a PS PFS lamellae, the iron-rich PFS ( $\phi_{\text{PFS}} = 11\%$ ) forms spherical domains, which appeared as darkest domains due to the highest electron density (see Fig. 3 b). In case of PS cylinders, PFS domains could also be observed as spheres at the interface between the PS cylinders and the PMMA lamellae building an additional metallopolymer interlayer. Additionally, small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements are performed to further investigate the triblock terpolymer morphology. The corresponding SAXS pattern of PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub> is given in Fig. 4 (blue).

In the SAXS patterns, the lamella structure seems to be dominant. For such a system the peak positions should obey the ratio 1:2:3 etc. As fitting model we used the sum of five Gaussian functions with fixed position ratios. Furthermore, a constant background and a term proportional to  $q^{-4}$  taking Porod-scattering into account was added. The resulting fit of the data is shown in Fig. 4 as solid black line, giving a very good description. From the position of the first peak a lamellar spacing of 33.5 ± 0.2 nm was found, which is in good agreement taking the lamellar morphology in Fig. 3 into account.

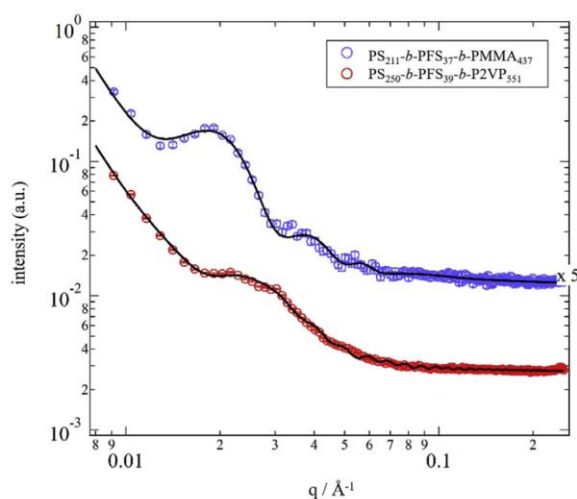
In case of PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub> having volume fractions of 29% for PS, 9% for PFS and 62% for P2VP, a cylindrical morphology for PS in a matrix of P2VP and a spherical sub-morphology of PFS at the cylinder-matrix interphase can be found as shown in Fig. 5. Interestingly, the dark domains in the middle of each PS cylinder domain can be assigned to the PFS domains due to the highest electron contrast for the metallopolymer, which might be obtained because of about 13% diblock copolymer impurities of PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>32</sub> precursor as already described in the section before (see also Fig. S4).

Additionally, scanning TEM (STEM) measurements operating in dark-field mode was used to further evidence the suggested morphology of P2VP-containing triblock terpolymer PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub>. In contrast to TEM measurements in bright field mode, STEM images using a dark-field detector revealing an inverted black-white contrast. As given in Fig. 6 the cylindrical morphology was confirmed, however, the morphology at the interlayer surrounding the PS cylinders revealed no continuous domain for the metallopolymer PFS. Structures of cylinders in a matrix with spheres of the middle block segment at the interface were also described for example by Stadler and co-workers for a SBM BCP system [60]. Furthermore, the bright spherical or cylindrical PFS domains in the middle of each PS cylinder, which is probably caused by the presence of residual PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>32</sub> precursor are well





**Fig. 3.** TEM images of PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub> ultrathin slices without staining. Polymer bulk samples were prepared by slowly evaporating from methylene chloride followed by thermal annealing at 160 °C of the remaining films under nitrogen atmosphere for 36 h. Dark appearing domains correspond to the metallopolymer domains. Scale bars correspond to 1000 nm (a), 500 nm (b) and 250 nm (c).

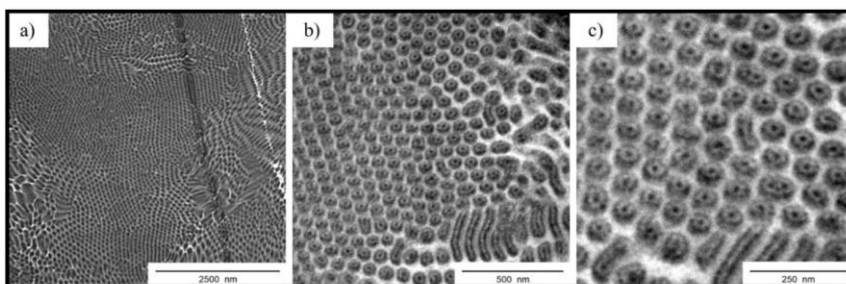


**Fig. 4.** SAXS patterns of PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub> (blue) and PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub> (red) the latter is shifted vertically for clarity. Solid lines depicted fits to a lamellar and cylindrical model respectively. See text for details. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

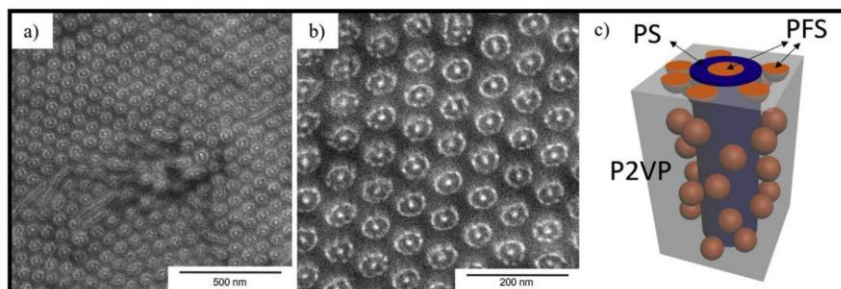
displayed featuring a diameter of  $11 \pm 2$  nm and a cylinder distance of about  $74 \pm 4$  nm. The diameter of the PS cylinders were found to be  $39 \pm 3$  nm and the diameter of the PS cylinder surrounded by PFS spheres was determined to be  $8 \pm 2$  nm.

The corresponding SAXS pattern of PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub> is

additionally given in Fig. 4 (red) revealing a significantly different scattering pattern compared to PS<sub>211</sub>-*b*-PFS<sub>37</sub>-*b*-PMMA<sub>437</sub>. Since clear scattering peaks were missing and only a broad shoulder was visible, precise fitting turned out to be difficult. Based on the TEM images, a model for hexagonal arranged cylinders was used for data description [61]. The scattering profile was described by the sum of Bragg peaks resulting from a hexagonal lattice of cylinders with cylinder distance and diameter being the important parameters. Starting from the parameters found by STEM a reasonable description of the scattering pattern was achieved. The distance between cylinder cores was found to be 60 nm, while the diameter of the cylinders was found to be 30 nm. As already mentioned for the PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub> morphology, the inner PFS domains in the middle of the PS cylinders is considered to be caused by residual PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>32</sub> precursor (amount was determined to be 13%). The amount of diblock copolymer significantly influenced the triblock copolymer morphology. Therefore, we additionally investigated the morphology of the original triblock copolymer blended with 38% diblock copolymer prior to inverse precipitation. Corresponding TEM images are displayed in Fig. S8 revealing a complex morphology of cylinders in a matrix for the PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>32</sub> ( $\Phi_{PS/PFS}$  80/20) on the one side and a mixed lamellar/cylinder morphology for PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub> influenced by the presence of PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>32</sub> on the other side. For the pure diblock copolymer morphology, the PFS cylinders revealed a diameter of  $11 \pm 2$  nm, which is in good agreement with the PFS-containing domains in the middle of the PS cylinders of the purified PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub> (cf. Figs. 5 and 6). The distance between each cylinder was determined as  $20 \pm 2$  nm. The lamellar morphology in Fig. S8 corresponds to the triblock terpolymer with bright P2VP lamellae and grey lamellae with darker spherical domains in the middle of the



**Fig. 5.** TEM images of PS<sub>250</sub>-*b*-PFS<sub>39</sub>-*b*-P2VP<sub>551</sub> ultrathin slices without staining. Polymer bulk samples were prepared by slowly evaporating from methylene chloride followed by thermal annealing at 160 °C of the remaining films under nitrogen atmosphere for 36 h. Dark appearing domains correspond to the metallopolymer domains. Scale bars correspond to 2500 nm (a), 500 nm (b) and 250 nm (c).

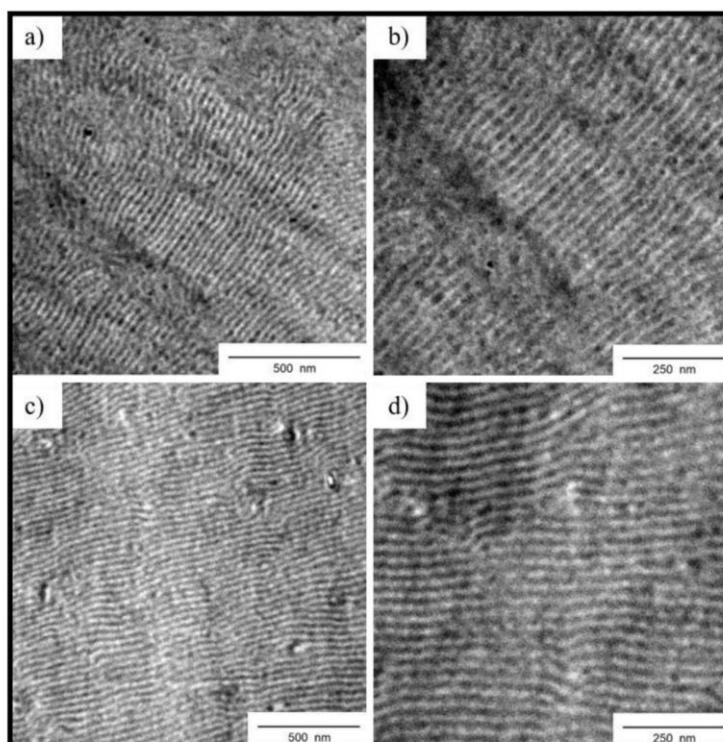


**Fig. 6.** STEM images of  $\text{PS}_{250}\text{-}b\text{-PFS}_{39}\text{-}b\text{-P2VP}_{551}$  ultrathin slices without staining. Polymer bulk samples were prepared by slowly evaporating from methylene chloride followed by thermal annealing at  $160^\circ\text{C}$  of the remaining films under nitrogen atmosphere for 36 h. Bright appearing domains correspond to the metallopolymer domains. Scale bars correspond to 500 nm (a) and 200 nm (b). Scheme of the corresponding morphology: cylinders of PS in a matrix of P2VP with PFS spheres at the surface of the PS cylinders. Additional PFS morphologies (orange) build the complex structure in the middle and at the surface of each PS cylinder (c). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

lamellae and at the surface, corresponds to PFS from the triblock terpolymer and diblock copolymer precursor. The lamellae distance between two bright lamellae was determined to be  $60 \pm 5$  nm. Additional SAXS measurements were carried out for the blend system (Fig. S9). The observed pattern is a complex combination of scattering from both structures observed in the corresponding TEM image, i.e. lamellae and hexagonally arranged cylinders. According to results obtained from the TEM image, the first order peak of the lamellar structure is positioned around  $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  and thus indistinguishable from the primary beam. However, the second order peak slightly above  $q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  allows for a good

determination of the lamellar long spacing  $d = 60$  nm, again, in good agreement with TEM results. The third order peak at  $q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  featured a significantly increased intensity because it is enhanced by the first order peak of the hexagonally arranged cylinders. From the position of the peak a center-to-center distance of the cylinders of 23 nm is deduced, which is in accordance with TEM results. The solid black line in Fig. S9 is a guide for the eye showing the incoherent addition of scattering from lamellar and cylindrical regions, leading to a reasonable description of experimental data.

TEM images for the PMMA-containing pentablock terpolymer



**Fig. 7.** TEM images of  $\text{PS}_{230}\text{-(}b\text{-PFS}_{15}\text{-}b\text{-PMMA}_{118}\text{)}_2$  (a, b) and  $\text{PS}_{231}\text{-(}b\text{-PFS}_{16}\text{-}b\text{-P2VP}_{95}\text{)}_2$  (c, d) after ultramicrotoming. Polymer bulk samples were prepared by slowly evaporating methylene chloride followed by thermal annealing at  $160^\circ\text{C}$  of the remaining films under nitrogen atmosphere for 40 h. Dark appearing domains correspond to the metallopolymer-containing domains. Scale bars correspond to 500 nm (a, c) and 250 nm (b, d).



PS<sub>230</sub>-(*b*-PFS<sub>15</sub>-*b*-PMMA<sub>118</sub>)<sub>2</sub> are given in Fig. 7 (a, b) revealing a lamellar morphology with a distance between two lamellae of about  $28 \pm 3$  nm. The bright domains showed lamellae with a size of  $10 \pm 1$  nm. Again, the dark appearing lamellae corresponded to the PFS segments having a volume fraction of 12%. It can be assumed that due to the short polymer length and the slight miscibility for PFS in the PS domains, with a volume content of 47%, gathered from the much higher incompatibility of PFS with PMMA than with PS [62]. Hence, the bright thin lamellae consist of PMMA having a volume fraction of 41%. A phase separation between the PS and PFS segments could not be clearly observed maybe due to the presence of only short PFS chains. Therefore, a partial miscibility of the block segments is possible. Additional SAXS measurements of PS<sub>230</sub>-(*b*-PFS<sub>15</sub>-*b*-PMMA<sub>118</sub>)<sub>2</sub> were performed, as given in Fig. 8 (blue). A pronounced scattering peak around  $q^* = 0.025 \text{ \AA}^{-1}$  was clearly visible as well as a much weaker second order peak at  $2q^*$ . A fit of several Gaussian functions as described above yielded a good description of the scattering data. The distance between two lamellae was found to be  $23.8 \pm 0.1$  nm in accordance with the results derived by TEM investigations.

In case of the P2VP-containing pentablock terpolymer PS<sub>231</sub>-(*b*-PFS<sub>16</sub>-*b*-P2VP<sub>95</sub>)<sub>2</sub> a similar lamellar morphology was found as given in the TEM images in Fig. 7(c and d). The distance between both lamellae was determined to be  $29 \pm 3$  nm, while each dark lamella featured a size of about  $16 \pm 2$  nm. Taking the thickness of each lamella and the different volume fractions into account, it can be assumed that PS (49%) formed the bright and PFS (13%) together with P2VP (38%) the dark domain. As already mentioned for the PMMA containing pentablock terpolymer, a phase separation of PFS in the dark appearing domain could not be observed, which might be due to the only short PFS chains, i.e. only 16 repeating units of PS monomer within the PFS block segment, or limited resolution of the TEM. The lamellar morphology is also confirmed by SAXS measurements. In Fig. 8 (red) the scattering data and the according model description is depicted. From the position of the lamellar peak sequence a distance between two lamellae of  $(30.2 \pm 0.1) \text{ nm}$  was obtained, which is in very good agreement with results found via TEM.

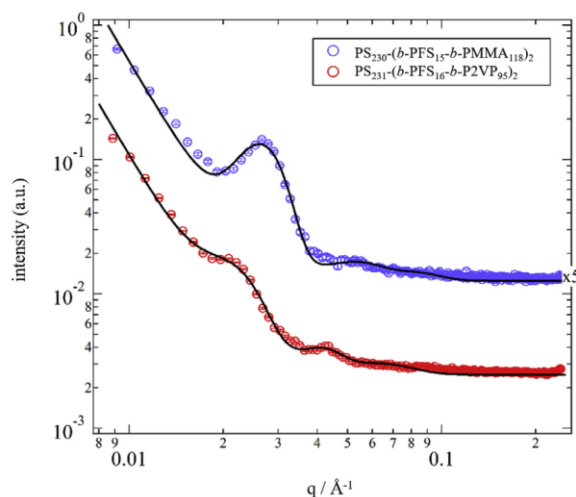


Fig. 8. SAXS patterns of PS<sub>230</sub>-(*b*-PFS<sub>15</sub>-*b*-PMMA<sub>118</sub>)<sub>2</sub> (blue) and PS<sub>231</sub>-(*b*-PFS<sub>16</sub>-*b*-P2VP<sub>95</sub>)<sub>2</sub> (red) the latter is shifted vertically for clarity. Solid lines depicted fits from a lamellar model. See text for details. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

#### 4. Conclusion

In conclusion, the preparation of ABC and CBABC tri- and pentablock terpolymers bearing polystyrene (PS), poly(1,1'-dimethylsilaferrocenophane) (PFS) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) or poly(2-vinylpyridine) (P2VP) segments by sequential anionic polymerization was reported. Molar masses up to  $90 \text{ kg mol}^{-1}$  and well-defined – with respect to composition and constitution – polymers with low dispersity index values,  $\bar{D}$ , were obtained as evidenced by SEC, NMR spectroscopy and DSC measurements. Furthermore, microphase separation for all metal-containing polymers having a comparably short PFS segment was proven by TEM, STEM and SAXS measurements. For the triblock terpolymers lamellar or cylindrical morphologies were found having PS cylinders in a P2VP matrix, while the cylinders featured a PFS-containing core morphology surrounded by an additional spherical morphology of PFS domains. Domain sizes and type of morphologies were corroborated by SAXS measurements. Finally, the PFS-containing symmetrical CBABC pentablock terpolymers revealed clear lamellar structures. We expect that the results from the present study of the structure formation of tri- and pentablock terpolymers pave the way for applications in the nanolithography sector or moreover as stimuli-responsive materials like the change of the wetting-behavior due to the present of corresponding moieties, which will also be part of further investigations.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge partial support in the frame of the LOEWE project iNAPO by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts. Additionally, the authors thank Prof. Dr. H.-J. Kleebe and Dr. Lauterbach (Institute of Applied Geosciences, TU Darmstadt) for their support with (S)TEM measurements. The authors also thank Annika Schlender for artwork support.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.01.001>.

#### References

- [1] C.M. Bates, F.S. Bates, *Macromolecules* 50 (2017) 3–22.
- [2] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* 41 (18) (2012) 5969–5985.
- [3] M. Stefik, S. Guldin, S. Vignolini, U. Wiesner, U. Steiner, *Chem. Soc. Rev.* 44 (15) (2015) 5076–5091.
- [4] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [5] T. Smart, H. Lomas, M. Massignani, M.V. Flores-Merino, L.R. Perez, G. Battaglia, *Nano Today* 3 (3–4) (2008) 38–46.
- [6] A. Checchio, A. Rahman, C.T. Black, *Adv. Mater.* 26 (6) (2014) 886–891.
- [7] S. Park, X. Cheng, A. Boker, L. Tsarkova, *Adv. Mater.* 28 (32) (2016) 6900–6905.
- [8] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* 49 (19) (2016) 7286–7295.
- [9] S.P. Nunes, *Macromolecules* 49 (8) (2016) 2905–2916.
- [10] M.A.C. Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nature* (2010) 101–113.
- [11] J.K. Kim, S.Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1325–1349.
- [12] F.H. Schacher, P.A. Rupar, I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (32) (2012) 7898–7921.
- [13] J. Zhou, G.R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* 47 (2014) 3529–3543.
- [14] B.V.K.J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.* 35 (2014) 708–714.
- [15] R.H. Staff, M. Gallei, K. Landfester, D. Crespy, *Macromolecules* 47 (2014) 4876–4883.
- [16] F.A. Plamper, *Adv. Polym. Sci.* 266 (2014) 125–212.
- [17] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Ditzel, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, *Polym. Chem.* 7 (2016) 1129–1137.

- [18] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, *Polym. Chem.* 8 (2017) 890–900.
- [19] R. Glass, M. Möller, J.P. Spatz, *Nanotechnol.* 14 (2003) 1153–1160.
- [20] C.G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, *Isr. J. Chem.* 52 (2012) 230–245.
- [21] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, *Chem. Soc. Rev.* 45 (19) (2016) 5232–5263.
- [22] C.G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren, C. Tang, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1742–1796.
- [23] R. Pietschnig, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 5216–5231.
- [24] M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.* 215 (2014) 699–704.
- [25] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 10006–10021.
- [26] I. Manners, *Can. J. Chem.* 76 (1998) 371–381.
- [27] V. Bellas, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 5082–5104.
- [28] A.D. Russell, R.A. Musgrave, L.K. Stoll, P. Choi, H. Qiu, I. Manners, *J. Organomet. Chem.* 784 (2015) 24–30.
- [29] D.A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6246–6248.
- [30] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Phys. Today* 52 (2) (1999) 32.
- [31] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, S. Pispas, A. Avgeropoulos, *Prog. Polym. Sci.* 30 (7) (2005) 725–782.
- [32] H.-H. Liu, C.-I. Huang, A.-C. Shi, *Macromolecules* 48 (17) (2015) 6214–6223.
- [33] H. Jinnai, T. Kaneko, K. Matsunaga, C. Abetz, V. Abetz, *Soft Matter* 5 (10) (2009) 2042.
- [34] Y. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, A. Ribbe, K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakahama, *Polym. J.* 31 (1999) 989–994.
- [35] H. Elbs, K. Fukunaga, R. Stadler, G. Sauer, R. Magerle, G. Krausch, *Macromolecules* 32 (1999) 1204–1211.
- [36] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, L. Leibler, *Nature* 398 (1999) 137–139.
- [37] H. Hückstädt, A. Göpfert, V. Abetz, *Polymer* 41 (2000) 9089–9094.
- [38] A.J. Meuler, G. Fleury, M.A. Hillmyer, F.S. Bates, *Macromolecules* 41 (2008) 5809–5817.
- [39] E. Dashtimoghaddam, H. Salimi-Kenari, V. Forooghi Motlaq, M.M. Hasani-Sadrabadi, H. Mirzadeh, K. Zhu, K.D. Knudsen, B. Nyström, *Eur. Polym. J.* 97 (2017) 158–168.
- [40] C. Tsitsilianis, N. Stavrouli, V. Bocharova, S. Angelopoulos, A. Kiri, I. Katsampas, M. Stamm, *Polymer* 49 (13–14) (2008) 2996–3006.
- [41] R.F. Storey, A.D. Scheuer, B.C. Achord, *Polymer* 46 (7) (2005) 2141–2152.
- [42] S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester, D. Crespy, *Polym. Chem.* 7 (20) (2016) 3434–3443.
- [43] D.A. Rider, I. Manners, *Polym. Rev.* 47 (2) (2007) 165–195.
- [44] H.K. Choi, J. Gwyther, I. Manners, C.A. Ross, *ACS Nano* 6 (2012) 8342–8348.
- [45] H.K. Choi, N.M. Aimon, D.H. Kim, X.Y. Sun, J. Gwyther, I. Manners, C.A. Ross, *ACS Nano* 8 (2014) 9248–9254.
- [46] A. Nunns, C.A. Ross, I. Manners, *Macromolecules* 46 (7) (2013) 2628–2635.
- [47] C. Klöninger, M. Rehahn, *Macromol. Chem. Phys.* 208 (8) (2007) 833–840.
- [48] V.P. Chuang, C.A. Ross, J. Gwyther, I. Manners, *Adv. Mater.* 21 (37) (2009) 3789–3793.
- [49] U. Datta, M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (18) (2004) 1615–1622.
- [50] C. Klöninger, M. Rehahn, *Macromolecules* 37 (2004) 1720–1727.
- [51] L. Vanderark, E. Januszewski, J. Gwyther, I. Manners, *Eur. Polym. J.* 47 (4) (2011) 823–826.
- [52] C. Klöninger, M. Rehahn, *Macromolecules* 37 (2004) 1720–1727.
- [53] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (4) (2018) 4018–4030.
- [54] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* 43 (2010) 1844–1854.
- [55] M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, M. Rehahn, *Langmuir* 29 (2013) 8284–8291.
- [56] J.I. Brandrup, E.A. Edmund, H. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, 1999.
- [57] R.G.H. Lammertink, M.A. Hempenius, E.L. Thomas, G.J. Vancso, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 37 (1999) 1009–1021.
- [58] S.K. Varshney, C. Jacobs, J.-P. Hautekeer, P. Bayard, R. Jérôme, R. Fayt, P. Teyssié, *Macromolecules* 24 (1991) 4997–5000.
- [59] A.P. Soto, I. Manners, *Macromolecules* 42 (2009) 40–42.
- [60] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 1051–1083.
- [61] M. Schwab, B. Stühn, *Colloid Polym. Sci.* 275 (1997) 341–351.
- [62] C. Klöninger, *Synthese und morphologische Charakterisierung von Blockcopolymeren aus Metallorganischen und Organischen Segmenten*, Macromolecular Chemistry Department, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Germany, 2004, p. 198.

---

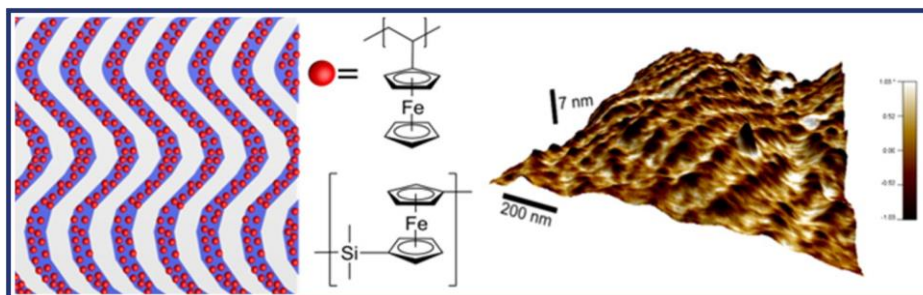
### 4.3. Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit Seitenketten-gebundenen Metallopolymere

Die Synthese hochmolekularer (Blockco-)Polymere mittels anionischer Polymerisation stellt synthetisch arbeitende Chemiker mitunter vor erhebliche Herausforderungen. Dies hängt vor allem an Anforderungen wie bspw. einer hohen Reinheit der verwendeten Monomere oder einer ausreichenden Reaktivität der lebenden Kettenenden auch bei höheren Umsätzen. Die anionische Polymerisation von hochreinem Vinylferrocen (VFc) kann in der Klasse der Metallmonomere nur sehr schwer zu hohen Molekulargewichten ( $> 10 \text{ kg mol}^{-1}$ ) polymerisiert werden. Grund hierfür sind Aggregate der lebenden Kettenenden, die sich bei höheren Umsätzen bilden, dadurch das Kettenwachstum verlangsamen und schlussendlich vollständig deaktivieren.<sup>[307]</sup> Durch den Zusatz von Salzen und Verwendung hoher Monomerkonzentrationen ist es möglich, Polyvinylferrocen mit Molmassen von bis zu  $40 \text{ kg mol}^{-1}$  zu synthetisieren.<sup>[311]</sup> Die Synthese höhermolekularer PVFc mit enger Molmassenverteilung über die anionische Polymerisation konnte indes noch nicht beschrieben werden.

In diesem Kapitel wird eine Synthesestrategie vorgestellt, um hochmolekulare Polymerarchitekturen mit hohen Volumenanteilen an PVFc zu realisieren. Dabei wurde eine Postfunktionalisierung von Blockcopolymeren mit kurzen Seitenketten über eine *Grafting-to*-Strategie zu Blockcopolymerbürsten durchgeführt und deren Mikrostrukturbildung in der Bulkphase untersucht. Hierfür wurden über die anionische Polymerisation klassische Blockcopolymere aus Polystyrol (PS) und Polyisopren (PI) synthetisiert und die für Hydrosilylierungsreaktionen zugängliche, endständige Doppelbindung der 1,2-Polyisopren-Verknüpfung mit Si-Cl-Einheiten modifiziert. Ebenfalls über die anionische Polymerisation synthetisierte, kurzkettige Metallopolymere - neben PVFc auch Polyferrocenyldimethylsilan (PFS) - konnten mittels Substitutionsreaktionen zwischen den noch lebenden Kettenenden der Metallopolymere und den Si-Cl-Gruppen an das Blockcopolymerückgrat selektiv und kovalent angebunden werden. Hierbei konnten die bereits hohen Molmassen des zugrundeliegenden Blockcopolymervorläufers verdoppelt und Volumenanteile der angebundenen Metallopolymere von etwa 40 % erreicht werden. Das strukturgebende Verhalten der synthetisierten, präkeramischen Polymerbürsten in der Bulkphase wurde durch TEM- und rasterkraftmikroskopischer (AFM) Aufnahmen von Dünnschnitten und anhand von Streuexperimenten evaluiert. Im Fall der PVFc-haltigen Polymerbürsten wurde bspw. eine lamellare Morphologie aus PS und PI-g-PVFc beobachtet, wobei gleichzeitig PVFc sphärische Unterdomänen in der PI-g-PVFc Lamelle bildete.

Diese Arbeit zeigt zusammengefasst die aufwändige Synthese hochmolekularer Polymere von

schwer zugänglichen Polymeren über eine Postmodifizierungsstrategie und ebnete den Weg für weitere Arbeiten innerhalb der Arbeitsgruppe.<sup>[423, 424]</sup>



**Abbildung 32:** *Table of Content* Grafik zu "Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit Seitenketten-gebundenen Metallopolymeren". Mit Genehmigung aus Referenz [425] übernommen.<sup>[425]</sup> Copyright © 2016, American Chemical Society.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in *MACROMOLECULES* veröffentlicht:

C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers”, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426.

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00577) verfügbar.

Publiziert von der American Chemical Society - © 2016 – mit Genehmigung verwendet.

Teile dieser Arbeit konnten während meiner Masterthesis erhalten und verwendet werden. Masterthesis von Christian Rüttiger, „*Synthese und Charakterisierung neuer präkeramischer Polymerarchitekturen*”, **2015**, Technische Universität Darmstadt.



## Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers

Christian Rüttiger,<sup>†</sup> Michael Appold,<sup>†</sup> Haiko Didzoleit,<sup>‡</sup> Adjana Eils,<sup>§,||</sup> Christian Dietz,<sup>§,||</sup> Robert W. Stark,<sup>§,||</sup> Bernd Stühn,<sup>‡</sup> and Markus Gallei<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Ernst-Berl-Institute for Chemical Engineering and Macromolecular Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>‡</sup>Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstraße 8, D-64289 Darmstadt, Germany

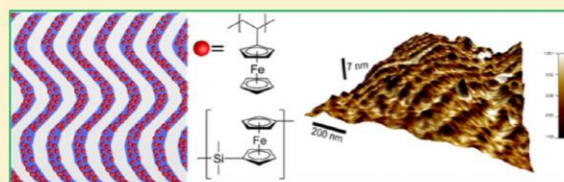
<sup>§</sup>Center of Smart Interfaces, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>||</sup>Physics of Surfaces, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

**S** Supporting Information

**ABSTRACT:** Microphase separation drives the structure formation in block copolymers. Here, functional metallopolymer-grafted diblock copolymers consisting of polystyrene-*b*-polyisoprene (PS-*b*-PI) as polymer backbone featuring low molar mass polyferrocenyldimethylsilane (PFS) and polyvinylferrocene (PVFc) are synthesized via an iterative anionic grafting-to polymerization strategy. PS-*b*-PI block copolymers having about 30 mol % 1,2-polyisoprene moieties

are subjected to platinum-catalyzed hydrosilylation reaction for the introduction of chlorosilane groups. The Si–Cl moieties are shown to efficiently react with the active metallopolymers yielding block-selective metallopolymer-grafted copolymers with 34 vol % PVFc and 43 vol % PFS as evidenced by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy as well as size exclusion chromatography. The microphase separation of the functional metallopolymer-grafted block copolymers is evidenced via TEM measurements revealing fascinating morphologies. The structure formation of the PVFc-grafted block copolymers is studied in more detail by TEM, small-angle X-ray scattering, wide-angle X-ray scattering, and atomic force microscopy measurements evidencing a lamellar morphology featuring a spherical substructure for the PVFc segments inside the polyisoprene lamellae.



## INTRODUCTION

Functional block copolymers are a technologically highly relevant class of polymers. Block copolymers consist of two or more polymer segments covalently connected to each other. They have attracted enormous attention due to their unique capability of undergoing microphase separation in the bulk state or for self-organization in (selective) solvents.<sup>1–6</sup> In this regard a plethora of nanostructures comprising spheres, cylinders, lamellae, co-continuous, and other structures as well as porous structures could be obtained.<sup>7,8</sup> Nowadays, there are already many applications for block copolymers ranging for instance from the fields of nanolithography to drug delivery to separation technologies.<sup>4</sup> Furthermore, functional block copolymers can be designed to consist of so-called stimulus-responsive polymers, i.e., polymers which are capable of changing their conformation and solubility or even break or form covalent bonds caused by different external triggers such as the change of temperature, pH value, light, redox reagents, or electrical field.<sup>9–21</sup> Especially redox-responsive systems for instance based on the interconversion of thiols and disulfides play a crucial role in many important biological processes. Concerning recent activities in the field of biomedical applications based on the redox chemistry of thiols, readers are referred to the review by Tirelli et al.<sup>22</sup> Another prominent redox couple is the ferrocenium/ferrocene molecule which

shows complete reversibility in redox reactions for biosensor applications, for self-healing materials, or in catalysis.<sup>23–26</sup> Ferrocene-containing polymers feature an excellent combination of redox, mechanical, semiconductive, photophysical, optoelectronic, magnetic, and catalytic properties.<sup>27–34</sup> A very recent review highlighting the progress of metallopolymers for biomedical applications is given by Tang et al.<sup>35</sup> While the ferrocene moieties as part of the polymer structure are oxidized, a dramatic increase in hydrophilicity and thus a swelling due to the resulting polyelectrolyte effect could be observed. For example, Vancso et al. took advantage of redox-switchable polyferrocenyldimethylsilanes in composite colloidal crystal films<sup>36</sup> or for changing the permeability in polyelectrolyte multilayer capsules.<sup>37</sup> The hydrophobic-to-hydrophilic transition upon oxidation of polyvinylferrocene-based block copolymer nanocapsules was used to release a hydrophobic payload.<sup>20</sup> Recent investigations of immobilized ferrocene-containing polymers unveiled that these materials can be rapidly stimulated regarding their swelling behavior or the change of local polarity at a variety of surfaces and in mesopores.<sup>38–41</sup> From a polymer chemist's point of view, there are two general polymer

Received: March 21, 2016

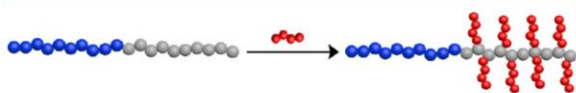
Revised: April 15, 2016

Published: April 26, 2016



architectures bearing the ferrocene motif: (i) ferrocene as integral part of the polymer backbone and (ii) the ferrocene laterally bonded to the polymer chain. In the case of main-chain metallocopolymers, a major breakthrough represents the ring-opening polymerization (ROP) of strained *ansa*-metallocenophanes found by Manners and co-workers, yielding interesting metallocopolymer materials.<sup>42–44</sup> Since Manners' discovery, high-molecular-weight polyferrocenylsilanes (PFS) and manifold PFS-based block copolymers with interesting properties were synthesized.<sup>45</sup> Compared to these metallocopolymers, controlled polymerization and block copolymer formation of side-chain ferrocene monomers suffered from major drawbacks, although the first ferrocene-containing polymer, polyvinylferrocene (PVFc), was already synthesized by Arimoto and Haven in the early 1950s.<sup>46</sup> While polymerizing VFc by radical means, a single electron transfer of the electron-rich ferrocene motif and the radical propagating chain occurs as evidenced by Georges and Hayes for VFc by using electron spin resonance spectroscopy.<sup>47,48</sup> On the other hand, in the 1970s Pittman and co-workers succeeded in (co)polymerizing ferrocenyl (meth)acrylates.<sup>49–52</sup> However, the success to produce well-defined metallocopolymers and block copolymers thereof featuring narrow molecular weight distributions was rather limited. In some more recent studies, the ferrocenyl methyl methacrylate monomer (FMMA) was polymerized using anionic polymerization protocols yielding high-molar-mass polymers up to 180 kg mol<sup>-1</sup> featuring low polydispersities ( $\bar{D} \leq 1.05$ ), block copolymer architectures, and star-branched metallocopolymer architectures.<sup>53–55</sup> However, only a few studies on the anionic polymerization of vinylferrocene (VFc) were reported. The preparation of rather low molar mass PVFc with polystyrene, poly(methyl methacrylate), poly(propylene sulfide), poly(2-vinylpyridine), poly(ethylene oxide), polycarbosilanes, and polylactide as second block segment is known.<sup>54,56–59</sup> An excellent review in the field of side-chain metallocopolymers is given by Tang and co-workers.<sup>60</sup>

Despite the tremendous efforts of the community in terms of functional block copolymer synthesis during the past decades, there are still challenges to overcome in the field of living and controlled polymerization strategies for metal-containing monomers. One convenient approach for the preparation of functional block copolymers is the postmodification of classical block copolymer architectures with functional segments. Exemplarily, polymer postmodification methods for introducing pendant functional or nonfunctional side groups into (carbo)silane- or siloxane-based polymers focus on hydrosilylation, hydroboration, and thiol–ene chemistry.<sup>61–66</sup> In general, controlled and so-called “living” polymerization strategies are promising routes for the preparation of polymer brushes and grafted polymers leading to precisely defined polymeric architectures.<sup>67–70</sup> Especially anionic polymerization provides access to well-defined graft and comblike polymers and block copolymers.<sup>71</sup> A precise control over the polymer architecture can be achieved as depicted in Figure 1. Starting from a block



**Figure 1.** Iterative grafting to approach of living (functional) polymer chains to a block copolymer for the formation of selectively grafted block copolymers.

copolymer structure featuring additional reactive moieties in one block segment, selectively grafted block copolymer structures can be obtained by applying grafting-to protocols of “living” chains (red) to the polymer backbone. There, the grafting-to methodology focuses on the nucleophilic attack of active polymer chains to electrophilic sites at the polymer main chain.

For example, Zhang et al. reported the preparation of cylindrical polymer brushes featuring dendritic side chains via an iterative anionic polymerization protocol for polyisoprene-*block*-polystyrene.<sup>72</sup> As another example, polybutadiene (PBd) can be grafted with polystyrene (PS) by anionic polymerization after hydrosilylation of the PBd backbone with pendant chlorosilane groups.<sup>73–75</sup>

The present study describes the preparation of the polyvinylferrocene (PVFc)- and polyferrocenyldimethylsilane (PFS)-grafted block copolymers by using an iterative anionic polymerization strategy. Polystyrene-*block*-polyisoprene (PS-*b*-PI) is hydrosilylated with chlorosilane moieties for successive anionic grafting-to of active PVFc and PFS metallocopolymer chains. Structural and thermal characterization of the grafted diblock copolymers is carried out involving NMR analysis, size exclusion chromatography (SEC), SEC with multiangle laser light scattering (SEC-MALLS) detector, and differential scanning calorimetry (DSC). To gain insights into the structure formation caused by microphase separation of these functional metallocopolymer-grafted block copolymers in the bulk state, samples are investigated by transmission electron microscopy (TEM), small-angle X-ray scattering measurements (SAXS), wide-angle X-ray scattering (WAXS), and atomic force microscopy (AFM).

## EXPERIMENTAL SECTION

**Reagents.** All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Fisher Scientific, and ABCR and used as received unless stated otherwise. Deuterated solvents were purchased from Deutero GmbH, Kastellaun, Germany. Tetrahydrofuran (THF) and toluene were distilled from sodium/benzophenone under reduced pressure (cryo-transfer) prior to the addition of 1,1-diphenylethylene and *n*-butyllithium (*n*-BuLi) followed by a second cryo-transfer. Vinylferrocene<sup>59</sup> and 1,1'-dimethylsilaferrocenophane<sup>76</sup> were synthesized and purified as described elsewhere. Styrene and isoprene were dried by stirring over calcium hydride (CaH<sub>2</sub>) or triethylaluminum and cryo-transferred prior to use. Lithium chloride (LiCl) was dissolved in a small amount of purified THF and placed into an ampule. After removing the THF in vacuum, the ampule was carefully heated out under high vacuum, refilled with nitrogen, and then stored in a glovebox. Chlorodimethylsilane was stirred over CaH<sub>2</sub>, distilled, and carefully degassed by repeated freeze–pump–thaw cycles. Platinum(0)–1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylene (2 wt % Pt) was used as received. All syntheses were carried out under an atmosphere of nitrogen using Schlenk techniques or a glovebox equipped with a Coldwell apparatus.

**Instrumentation.** NMR spectra were recorded with a Bruker DRX 500 NMR or with a Bruker DRX 300 spectrometer working at 500 or 300 MHz (<sup>1</sup>H NMR). NMR chemical shifts are referenced relative to tetramethylsilane. Standard SEC was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>-1</sup>) on a SDV column set from PSS (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, and SDV 10<sup>6</sup>) at 30 °C. Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). For the SEC-MALLS experiments, a system composed of a Waters 515 pump (Waters, Milford, CT), a TSP AS100 autosampler, a Waters column oven, a Waters 486 UV detector operating at 254 nm, a Waters 410 RI detector, and a DAWN DSP light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. For data acquisition and evaluation of the light-scattering experiments, Astra version 4.73



(Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. The light-scattering instrument was calibrated using pure toluene, assuming a Rayleigh ratio of  $9.78 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$  at 690 nm. An injection volume of 118  $\mu\text{L}$ , a sample concentration of  $1\text{--}2 \text{ g L}^{-1}$ , a column temperature of  $35^\circ\text{C}$ , and a THF flow rate of  $1 \text{ mL min}^{-1}$  have been applied. SEC analysis was performed on a high resolution column set from PSS (SDV  $5 \mu\text{m } 10^6 \text{ \AA}$ , SDV  $5 \mu\text{m } 10^5 \text{ \AA}$ , and SDV  $5 \mu\text{m } 10^3 \text{ \AA}$ ). WAXS measurements were conducted using a Stoe Stadi P with  $\text{Ge}_{111}$  as monochromator and a wavelength of  $\text{Mo K}\alpha = 0.7093 \text{ \AA}$ . TEM experiments were carried out on a Zeiss EM 10 electron microscope operating at 60 kV. All shown images were recorded with a slow-scan CCD camera obtained from TRS (Tröndle) in bright field mode. Camera control was computer-aided using the ImageSP software from TRS. Atomic force microscopy (AFM) experiments were performed in air using a Cypher atomic force microscope (Asylum Research, Santa Barbara, CA) and PPP-ZEIH cantilevers (NanoAndMore GmbH, Wetzlar, Germany) with force constants of  $k \approx 20 \text{ N m}^{-1}$  as determined by Sader's method.<sup>77</sup> Measurements were done in the phase imaging (monomodal) and multifrequency (bimodal) mode of atomic force microscopy. For phase imaging only the first eigenmode of the cantilever was driven; for bimodal imaging the first two eigenmodes of the cantilever were simultaneously driven ( $f_1 \approx 130 \text{ kHz}$ ,  $f_2 \approx 790 \text{ kHz}$ ). In both modes, amplitude and phase responses were recorded. In bimodal AFM the free oscillation amplitudes of both modes were driven to  $A_{01} \approx 100 \text{ nm}$  and  $A_{02} \approx 3 \text{ nm}$ , respectively. For imaging, the amplitude of the first eigenmode was tracked (amplitude modulation). A relatively low amplitude set point ratio  $A_{\text{sp}}/A_{01} \approx 0.55$  was chosen to enhance the compositional contrast of the polymer samples and to ensure that the atomic force microscope was operated in the net repulsive regime. The images ( $256 \times 256$  pixels) were obtained with a scan speed of  $2\text{--}4 \mu\text{m s}^{-1}$ . All images were first-order flattened to remove sample tilt and to correct for thermal drift.

Small-angle X-ray scattering (SAXS) was performed using a laboratory Kratky compact camera by Anton-Paar. We use the  $\text{K}\alpha$  line of a copper X-ray tube with a wavelength of  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  monochromated by a nickel filter and collimated by a slit collimation system. Measured data were desmeared by an algorithm proposed by Strobl,<sup>78</sup> resulting in intensity vs magnitude of the scattering vector  $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ , with  $2\theta$  denoting the scattering angle. For determining the thermal properties of the polymers, differential scanning calorimetry (DSC) was performed with a Mettler Toledo DSC-1 in a temperature range from  $-30$  to  $180^\circ\text{C}$  or  $220^\circ\text{C}$  with a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

#### Anionic Block Copolymerization of Styrene and Isoprene.

**Exemplary Synthesis of a Poly(styrene-block-isoprene) Featuring a Molar Mass of 148 kDa ( $\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$ ).** In an ampule equipped with a stirring bar, 1730 mg (16.61 mmol) of neat styrene was dissolved in 45 mL of dry THF, and the solution was cooled down to  $-78^\circ\text{C}$ . The polymerization was initiated by quick addition of  $13.5 \mu\text{L}$  of *sec*-BuLi (0.018 mmol, 1.3 M solution in hexane) with a syringe. The solution was stirred for 1 h to ensure complete conversion. After taking an aliquot for SEC measurement, 2050 mg (30.09 mmol) of precooled ( $-20^\circ\text{C}$ ) isoprene was quickly added with a syringe, and the reaction was stirred for 12 h at  $-20^\circ\text{C}$ . After adding a small amount of degassed methanol, the polymer was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was collected by filtration, washed with methanol, dried under vacuum, and stored under argon or nitrogen at  $-18^\circ\text{C}$  (yield: 2400 mg, 63.5%). SEC (vs PS): PS-precursor:  $M_n = 89\,600 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 93\,200 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.04$ . PS-*b*-PI:  $M_n = 145\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 147\,900 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.02$ .  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $300 \text{ K}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.19–6.91 (m, 3- $\text{H}_{1/2}$ ), 6.77–6.36 (m, 2- $\text{H}_3$ ), 5.93–5.64 (m, 1- $\text{H}_6$ ), 5.13–4.78 (m, 3- $\text{H}_{4/5}$ ), 4.78–4.55 (m, 2- $\text{H}_7$ ), 2.21–0.92 (alkyl).

**Hydrosilylation of Polystyrene-block-Polyisoprene with Chlorodimethylsilane.** Exemplary Synthesis for  $\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$  Featuring 32 mol % Chlorodimethylsilane Moieties. In an ampule equipped with a stirring bar 2200 mg of block copolymer (PS-*b*-PI, featuring 2.57 mmol of 1,2-PI-units as determined by  $^1\text{H NMR}$  spectroscopy) was dissolved in 30 mL of dry toluene. After adding 280  $\mu\text{L}$  of chlorodimethylsilane (2.57 mmol) and 293.2  $\mu\text{L}$  of Karstedt

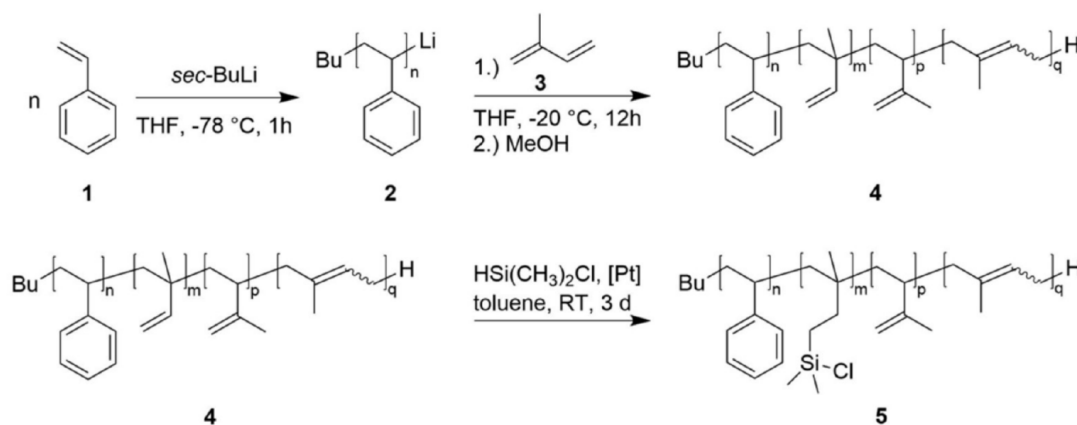
catalyst solution (0.0257 mmol of Pt, 2 wt % in xylene) with a syringe, the mixture was stirred for 72 h at room temperature. The solution was evaporated in a high vacuum for 12 h in order to remove the solvent and the residual chlorodimethylsilane. The residue was dissolved in 22 mL of dry THF and used for the following anionic grafting to experiments.

**Anionic Polymerization of Vinylferrocene and Grafting to Hydrosilylated  $\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$ .** In an ampule equipped with a stirring bar 400 mg (9.44 mmol; 10 equiv with respect to the living PVFc chain ends) of LiCl was dissolved in 10 mL of dry THF followed by the addition of  $75 \mu\text{L}$  of a 1.3 M solution of *sec*-BuLi in hexane with a syringe. After stirring for 12 h, 1000 mg (4.72 mmol) of VFc was dissolved and cooled to  $-18^\circ\text{C}$  prior to the initiation of the anionic polymerization by the quick addition of  $625 \mu\text{L}$  of *n*-BuLi (1.00 mmol, 1.6 M solution in hexane) with a syringe. The mixture was stirred for 3 h, and an aliquot was taken for SEC measurement. After that time, 5 mL of the hydrosilylated  $\text{PS}_{860}\text{-b-PI}_{782}$  (500 mg in THF featuring 0.584 mmol of 1,2-PI units as determined by  $^1\text{H NMR}$  spectroscopy) stock solution in THF was stirred in a second ampule. The PVFc macroinitiator solution was added to the hydrosilylated block copolymer solution using a syringe. The mixture was stirred at room temperature for an additional 72 h. After that time, the solution was poured into a 10-fold excess of methanol for polymer precipitation. For separation of nongrafted PVFc, the filtered polymer was dissolved in THF and treated with 500 mg of iron(III) chloride (3.08 mmol) in order to oxidize the ferrocene moieties. The color of the solution immediately turned from pale yellow to green. Acetonitrile was added dropwise until a greenish solid precipitated. The polymer was filtered and dissolved in THF followed by the addition of 400 mg (2.27 mmol) of ascorbic acid. After stirring for 1 h the mixture was poured into a 10-fold excess of methanol. The polymer was filtered, washed with methanol, dried in a vacuum, and stored cool under an inert atmosphere. Yield: 590 mg. SEC-MALLS: PVFc:  $M_n = 2500 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 3400 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.35$ . SEC (vs PS): PS-*b*-PI-*g*-PVFc:  $M_n = 249\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 667\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 2.68$ .  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $300 \text{ K}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.19–6.88 (m, 3- $\text{H}_{1/2}$ ), 6.82–6.31 (m, 2- $\text{H}_3$ ), 5.89–5.73 (m,  $\text{H}_6$ ), 5.15–4.80 (m,  $\text{H}_{4/5}$ ), 4.80–4.55 (m,  $\text{H}_7$ ), 4.49–3.77 (m, 9- $\text{H}_9$ ), 2.68–0.84 (alkyl), 0.04–(–)0.24 (m, 6- $\text{H}_8$ ).

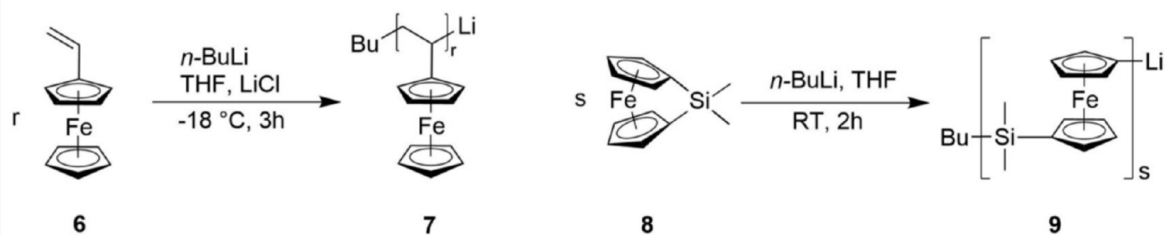
**Anionic Polymerization of 1,1'-Dimethylsilaferrocenophane and Grafting to Hydrosilylated  $\text{PS}_{727}\text{-b-PI}_{658}$ .** An amount of 1200 mg of 1,1'-dimethylsilaferrocenophane (4.96 mmol) was dissolved in 10 mL of dry THF in an ampule equipped with a stirring bar followed by the quick addition of  $750 \mu\text{L}$  of *n*-BuLi (1.20 mmol, 1.6 M solution in hexane) using a syringe in a glovebox. After 2 h of reaction time at room temperature, an aliquot was taken for SEC measurement, and the mixture was added to a second ampule equipped with a stirring bar containing 5 mL of the hydrosilylated  $\text{PS}_{727}\text{-b-PI}_{658}$  solution (500 mg in THF, featuring 0.805 mmol of 1,2 PI units as determined by  $^1\text{H NMR}$  spectroscopy). The mixture was stirred for 72 h at room temperature followed by pouring the reaction mixture into a 10-fold excess of methanol. The polymer was filtered. For separation of nongrafted PFS homopolymer, the polymer mixture was dissolved in THF followed by the dropwise addition of methanol. The precipitated polymer was dried in vacuum and stored under nitrogen or argon at  $-18^\circ\text{C}$ . Yield: 840 mg. SEC (vs PS): PFS:  $M_n = 1300 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 1500 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.13$ . PS-*b*-PI-*g*-PFS:  $M_n = 229\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 570\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 2.49$ .  $^1\text{H NMR}$  (500 MHz,  $300 \text{ K}$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  in ppm): 7.17–6.89 (m, 3- $\text{H}_{1/2}$ ), 6.82–6.37 (m, 2- $\text{H}_3$ ), 5.84–5.69 (m,  $\text{H}_6$ ), 5.14–4.79 (m,  $\text{H}_{4/5}$ ), 4.79–4.54 (m,  $\text{H}_7$ ), 4.33–4.17 (m, 4- $\text{H}_{10}$ ), 4.14–3.94 (m, 4- $\text{H}_9$ ), 2.23–0.63 (alkyl), 0.57–0.42 (m, 6- $\text{H}_{11}$ ), 0.30–0.16 (m, 2- $\text{H}_8$ ).

**Anionic Polymerization of Vinylferrocene and Grafting to Hydrosilylated  $\text{PI}_{672}$ .** In an ampule equipped with a stirring bar 450 mg of LiCl (10.62 mmol; 10 equiv with respect to the living chain ends) was dissolved in 15 mL of dry THF and  $75 \mu\text{L}$  of *sec*-BuLi (1.3 M solution in hexane) was quickly added with a syringe. After stirring for 12 h, 1200 mg of VFc (5.66 mmol) was dissolved in 30 mL of neat THF and cooled to  $-18^\circ\text{C}$ , and the polymerization was initiated by adding  $625 \mu\text{L}$  of *n*-BuLi (1.00 mmol, 1.6 M solution in hexane) with a

### Block Copolymerization and Hydrosilylation

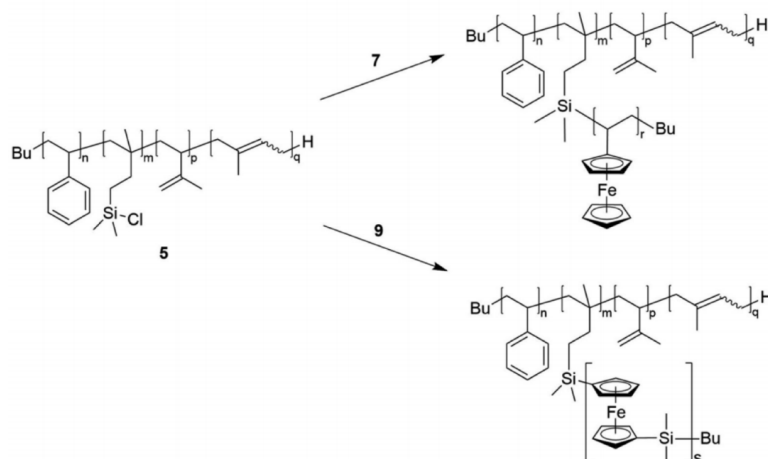


### Metallopolymer Synthesis



**Figure 2.** Anionic block copolymerization of styrene **1** and isoprene **3** followed by the hydrosilylation of the 1,2-polyisoprene moieties with chlorodimethylsilane using the Karstedt catalyst. The metallopolymer polyvinylferrocene **7** and polyferrocenyldimethylsilane **9** were synthesized by anionic polymerization.

### Synthesis of Metallopolymer Grafted Block Copolymers



**Figure 3.** Hydrosilylated poly(styrene-*b*-isoprene) **5** was grafted with polyvinylferrocene anions **7** or polyferrocenyldimethylsilane anions **9** to generate the corresponding metallopolymer-grafted block copolymers.



syringe. The mixture was stirred for 3 h, and an aliquot was taken for SEC measurement. 1.5 mL of the hydrosilylated PI<sub>672</sub> (150 mg, featuring 0.62 mmol 1,2 PI units as determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy) in THF was placed in a second ampule equipped with a stirring bar. The PVFc macroinitiator solution was added to the solution of hydrosilylated PI using a syringe. The mixture was stirred for 72 h at room temperature followed by pouring into a 10-fold excess of methanol for polymer precipitation. For separation of nongrafted PVFc homopolymers, the filtered polymer was dissolved in THF followed by the dropwise addition of *n*-hexane. The precipitated polymer was filtered, washed with methanol, dried under vacuum, and stored under an inert atmosphere at −18 °C. Yield: 156 mg. SEC (vs PS): PVFc:  $M_n = 2600 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 4000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 1.54$ . PI-*g*-PVFc:  $M_n = 84\,900 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M_w = 315\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $\bar{D} = 3.71$ . <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  in ppm): 5.20–4.90 (m, 1-H<sub>1</sub>), 4.80–4.57 (m, 2-H<sub>4</sub>), 4.55–3.60 (m, 9-H<sub>6</sub>), 2.70–0.42 (alkyl), 0.03–(–)0.13 (m, 6-H<sub>3</sub>).

## RESULTS AND DISCUSSION

**Polymer Synthesis and Characterization.** Polystyrene-*block*-polyisoprene 4 (PS-*b*-PI) was synthesized via anionic polymerization in THF with *sec*-butyllithium as initiator. In order to increase the content of 1,2-polyisoprene, formation of the second block segment was carried out at −20 °C in THF. Precipitated and dried PS-*b*-PI block copolymers were subjected to hydrosilylation with chlorodimethylsilane using the Karstedt catalyst in toluene (Figure 2, see Experimental Section). Only a slight excess of chlorodimethylsilane with respect to the amount of 1,2-polyisoprene units was used for hydrosilylation in order to avoid end-functionalization of active metallopolymer chains with dimethylsilane moieties during the subsequent grafting to step. In a separate ampule, the corresponding metallopolymer were synthesized by anionic polymerization. Polyvinylferrocene 7 (PVFc) was synthesized from vinylferrocene 6 with *n*-butyllithium as initiator in the presence of lithium chloride at low temperature, while polyferrocenyldimethylsilane 9 (PFS) was prepared by ring-opening polymerization of [1]dimethylsilaferrocenophane with *n*-butyllithium as initiator at room temperature in THF (Figure 2).

The purified hydrosilylated block copolymers were dissolved in THF again and treated either with active anionic PVFc 7 or PFS 9 chains in order to generate the corresponding novel metallopolymer-grafted block copolymers PS-*b*-(PI-*g*-PVFc) and PS-*b*-(PI-*g*-PFS), respectively (Figure 3).

The successful sequential anionic polymerization of styrene and isoprene was proven by SEC measurements (Figures S1 and S2). Two PS-*b*-PI block copolymers were synthesized for the intended hydrosilylation reaction and subsequent metallopolymer grafting. As determined by SEC measurements vs PS standards as reference, PS<sub>727</sub>-*b*-PI<sub>658</sub> with an overall molar mass of 135 kg mol<sup>−1</sup> and PS<sub>860</sub>-*b*-PI<sub>782</sub> having an overall molar mass of 148 kg mol<sup>−1</sup> were obtained. The block copolymers featured values for  $\bar{D}$  of 1.10 and 1.02, respectively. Both block copolymers were analyzed by using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy in order to determine the content of 1,2-polyisoprene units, which is important for the intended hydrosilylation reaction of the block copolymers and introduction of the chlorodimethylsilane moieties (Figures S3 and S4). The content of 1,2-PI units for PS<sub>727</sub>-*b*-PI<sub>658</sub> was determined to be 29.5 mol % and for PS<sub>860</sub>-*b*-PI<sub>782</sub> 28.9 mol % according to the integrals for the NMR signals appearing at 5.6–5.9 ppm. All obtained data for the homopolymers and block copolymers investigated in this

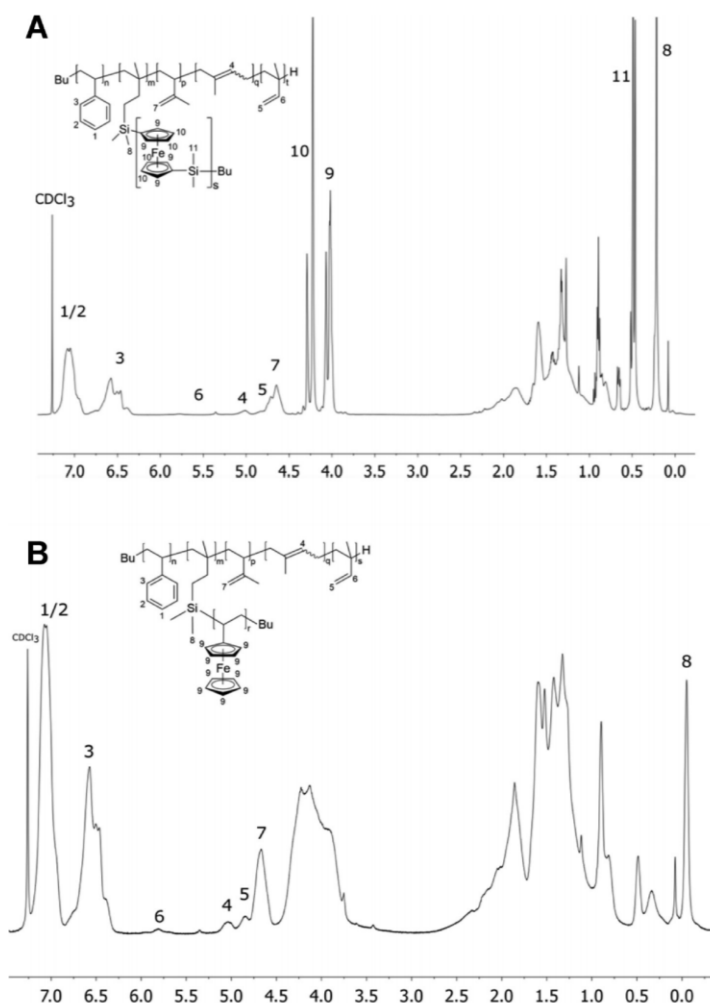
study comprising  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $\bar{D}$ , and values for the 1,2-PI content are compiled in Table 1.

**Table 1.** Characterization Data of Block Copolymers in This Study

	polymer	$M_n$	$M_w$	$\bar{D}$
1	PS <sub>727</sub> <sup>a</sup>	75.7	77.2	1.02
2	PS <sub>727</sub> - <i>b</i> -PI <sub>658</sub> <sup>a,c</sup>	123	135.3	1.10
3	PFS <sup>a</sup>	1.3	1.5	1.13
4	PS <sub>727</sub> - <i>b</i> -(PI <sub>658</sub> - <i>g</i> -PFS) <sup>a</sup>	229	570	2.49
5	PS <sub>860</sub> <sup>a</sup>	89.6	93.2	1.04
6	PS <sub>860</sub> - <i>b</i> -PI <sub>782</sub> <sup>a,d</sup>	145	148	1.02
7	PVFc <sup>b</sup>	2.5	3.4	1.35
8	PS <sub>860</sub> - <i>b</i> -(PI <sub>782</sub> - <i>g</i> -PVFc) <sup>a</sup>	249	667	2.68
9	PI <sup>a,c</sup>	45.8	48.5	1.06
10	PVFc <sup>b</sup>	2.6	4.0	1.54
11	PI- <i>g</i> -PVFc <sup>a</sup>	84.9	315	3.71

<sup>a</sup>Molecular weight in kg mol<sup>−1</sup> determined by SEC in THF (PS standards). <sup>b</sup>Molecular weight in kg mol<sup>−1</sup> and molecular-weight distribution characterized by SEC-MALLS in THF (refractive index increment  $dn/dc = 0.186$ ). <sup>c</sup>Content of 1,2-polyisoprene units was 29.5 mol % as determined by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. <sup>d</sup>Content of 1,2-polyisoprene units 28.9 mol %. <sup>e</sup>Content of 1,2-polyisoprene units 28.4 mol %.

Hydrosilylation of both block copolymers PS<sub>727</sub>-*b*-PI<sub>658</sub> and PS<sub>860</sub>-*b*-PI<sub>782</sub> was carried out using platinum(0)–1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution (in xylene, Karstedt catalyst) in toluene as described in the Experimental Section. The resulting functionalized block copolymers were analyzed using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (Figures S5 and S6). From the corresponding <sup>1</sup>H NMR spectra it can be concluded that the 1,2-PI signal almost completely disappeared, while the methyl group of introduced chlorodimethylsilane appeared at 0.25 ppm proving the successful postmodification. Noteworthy, the unsaturated PI-backbone stemming from the 1,4-PI microstructure as well as the 3,4-PI units was still present evidencing that applied hydrosilylation protocols were selective for 1,2-PI addition. The hydrosilylated block copolymers were stored inside a glovebox as stock solution in THF for the iterative anionic polymerization with PVFc 7 and PFS 9 macroanions. For this, PVFc<sup>59</sup> and PFS<sup>54</sup> were synthesized by anionic polymerization as previously described in the literature, and the reaction solutions were combined with the stock solutions of the hydrosilylated block copolymers. We decided to synthesize only low-molar-mass metallopolymer in order to maintain the pristine morphological features of PS-*b*-PI block copolymers; i.e., a lamellar morphology for PS<sub>727</sub>-*b*-PI<sub>658</sub> and a morphology of hexagonally packed cylinders for PS<sub>860</sub>-*b*-PI<sub>782</sub> are expected as reported by the group of Bates.<sup>79</sup> The results obtained by SEC measurements for the corresponding metallopolymer precursors and for the resulting block copolymers after grafting-to strategy are additionally given in Figures S1 and S2. Molar masses and values for  $\bar{D}$  are compiled in Table 1. At a first glance, the molecular weight distributions for the metallopolymer-grafted block copolymers were shifted toward higher molar masses compared to the pristine PS-*b*-PIs. Moreover, a significant broadening of the molar mass distribution could be observed due to the statistical grafting and rather large grafting density distribution of the metallopolymer to the polymer main chain. In the case of sample PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc), the average grafting density of PVFc



**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-g-PFS)}$  (A) and  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  (B) in  $\text{CDCl}_3$  (units of x-axis in ppm).

was determined to be 24.4 mol % as obtained by integrating the  $^1\text{H}$  NMR signal for the  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  at  $-0.05$  ppm. Unfortunately, in the case of the PFS-containing block copolymer, the signal of the  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  moieties overlaps with the  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  signals stemming from the PFS polymer side chains. The presence of additional high-molecular-weight distributions as observed by SEC measurements can be attributed to the presence of residual  $\text{Si-Cl}$  moieties after metallopolymer grafting, which will react to different siloxane moieties capable of cross-linking after precipitation in methanol.<sup>66</sup> Because of the presence of some residual amount of chlorodimethylsilane, which could not be removed prior to the grafting reaction, the active metallopolymer could react via direct coupling of chlorodimethylsilane instead of the reaction with hydrosilylated 1,2-PI segment. This resulted in a certain amount of methylsilane-terminated PVFc and PFS, which was observed after precipitation of the metallopolymer grafted block copolymers and SEC measurement. In order to purify the  $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-g-PFS)}$ , inverse precipitation was carried out as described in the [Experimental Section](#). In the case of  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ , we took advantage of the excellent reversible redox switchability of

PVFc and thus the significant increase in polarity of the PVFc homopolymer impurity. For this purpose,  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  was treated with iron(III) chloride as oxidation reaction for all present ferrocene moieties. While the oxidized polyvinylferrocenium became soluble in acetonitrile, the corresponding PVFc-grafted block copolymer precipitated. After separation of oxidized grafted block copolymer by filtration, purified  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  was obtained after treatment with ascorbic acid as reduction agent (see [Experimental Section](#)). The obtained grafted block copolymers were additionally analyzed by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy ([Figure 4](#)). The corresponding  $^1\text{H}$  NMR spectra of the grafted block copolymers revealed both the signals of the pristine  $\text{PS-}b\text{-PI}$  block copolymers as well as the metallopolymer signals, i.e., for PVFc and PFS, respectively. This gives additional to the SEC measurements proof for the successful grafting of metallopolymer to the functionalized  $\text{PS-}b\text{-PI}$ s. Noteworthy, in the case of the NMR spectrum of  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  the clearly broader and less structured peak area of the PVFc block can be seen, pointing toward a limited chain mobility of PVFc.



By integrating the signals for PS, PI, and PVFc or PFS for the purified metallopolymer-grafted block copolymers, the relative amount of repeating units ( $n_{\text{PS}}$ ,  $n_{\text{PI}}$ ,  $n_{\text{PX}}$ ) and the volume fraction,  $\Phi$ , for the corresponding block segments could be determined (Table 2).

**Table 2. Molar Amount  $n$  and the Calculated Volume Fraction (in %) of Both PS-*b*-PI and Metallopolymer Grafted Block Copolymers in This Study**

polymer	$n_{\text{PS}}/n_{\text{PI}}/n_{\text{PX}}$	$\Phi_{\text{PS,PI,PX}}$
PS <sub>727</sub> - <i>b</i> -PI <sub>658</sub>	1/0.90/–	60/40
PS <sub>727</sub> - <i>b</i> -(PI <sub>658</sub> - <i>g</i> -PFS)	1/0.90/0.64	34/23/43
PS <sub>860</sub> - <i>b</i> -PI <sub>782</sub>	1/0.58/–	70/30
PS <sub>860</sub> - <i>b</i> -(PI <sub>782</sub> - <i>g</i> -PVFc)	1/0.58/0.44	46/20/34

<sup>a</sup>The volume fraction of the block segments was estimated using the densities 1.05, 0.90, 1.28, and 1.26 g cm<sup>−3</sup> for PS, PI, PVFc, and PFS, respectively.

The thermal phase behavior of the block copolymers and grafted block copolymers was investigated by DSC measurements. An exemplary DSC measurement for PS<sub>860</sub>-*b*-PI<sub>782</sub> was performed (Figure S7). As a result, PS featured a glass transition temperature,  $T_g$ , of 106 °C, while the  $T_g$  of polyisoprene synthesized by anionic polymerization in polar solvents with high content of 1,2-PI repeating units is at 10 °C, which is in good agreement with data from the literature.<sup>80</sup> DSC runs on the metallopolymer-grafted polymers revealed approximately the same  $T_g$  for PS (105 °C), while the  $T_g$  increased for the grafted polyisoprene segment (Figures S8 and S9). In the case of PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc), the lowest value for a glass transition was 19 °C, which can be assigned to the partially grafted PI segment. An additional appearance for a very weak transition at 128 °C might indicate the presence of low molar mass PVFc (Figure S8).<sup>59</sup> However, DSC runs on the corresponding PVFc homopolymer sample featuring a molar mass of 2.5 kDa did not show any thermal phase transition. Compared to these findings, DSC runs on PS<sub>727</sub>-*b*-(PI<sub>658</sub>-*g*-PFS) revealed exactly the same glass transition temperatures, i.e., 105 °C for PS and 19 °C for grafted PI, respectively (Figure S9). However, neither an additional second phase transition for the PFS segment nor a melting peak, typically at 134 °C for PFS, could be observed. The former  $T_g$  was expected at 34 °C, but the value might be slightly lower due to the rather short PFS chains featuring very low molar masses of  $M_w = 1500$  g mol<sup>−1</sup>. This value would overlap with the broad phase transition of the grafted PI segment. In order to clarify this crucial point, additional DSC measurements on two PFS homopolymers samples were performed, i.e., featuring molar masses of 1.5 and 3.5 kDa, respectively. Remarkably, the former PFS did not show any phase transition or melting peak, while the latter revealed a glass transition at  $T_g = 17$  °C, and hence significantly lowered to the reported value of 34 °C. An additional melting peak for the 3.5 kDa PFS sample could be observed at 124 °C. In summary, these investigations on the thermal behavior for low-molar-mass PFS and PVFc point out that only glass transitions of PS and PI can be observed both for the PS<sub>727</sub>-*b*-(PI<sub>658</sub>-*g*-PFS) and PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc). The presence of a glass transition temperature for the PI segment is in agreement with a rather low grafting density for the metallopolymers. In order to clarify a suppressed crystallization of PFS which was grafted to the block copolymer structure, additional wide-angle X-ray scattering experiments were carried

out (Figure S10). Figure S10 shows the scattered intensity vs the scattering angle for the PFS homopolymer featuring a molar mass of 1.5 kDa ( $M_w$ ) (red curve). These data display a series of Bragg reflections indicating crystalline order. The obtained reflections are in accordance with the monoclinic structure of PFS as reported in the literature.<sup>81,82</sup> The diffraction pattern of the block copolymer PS<sub>727</sub>-*b*-(PI<sub>658</sub>-*g*-PFS) varies smoothly with scattering angle and shows no indication of crystalline order. These results give a hint for a suppressed crystallization of PFS attached to the block copolymer backbone.

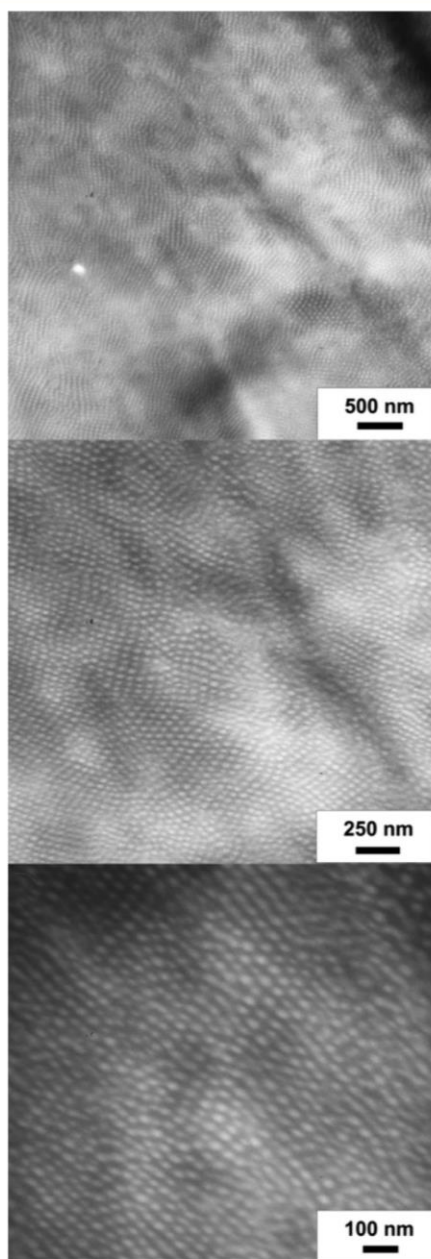
**Investigation of the Metallopolymer-Grafted Block Copolymer Morphology.** In order to prove the concept to tailor the morphology of metallopolymer-containing block copolymers by using the herein presented grafting strategy, the bulk morphology of PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc) and PS<sub>727</sub>-*b*-(PI<sub>658</sub>-*g*-PFS) was investigated with TEM. The purified metallopolymer-grafted block copolymers were film-casted from methylene chloride for TEM sample preparation. As thermal degradation is an issue when dealing with unsaturated polyisoprene, we avoided temperatures above 60 °C for film annealing. In the case of PS<sub>727</sub>-*b*-(PI<sub>658</sub>-*g*-PFS) casted films were annealed at 60 °C in a nitrogen atmosphere for 3 days. As the glass transition temperature of PVFc is much higher compared to PFS (180–220 °C),<sup>59</sup> the preparation of PVFc-containing films had to be slightly modified to allow for microphase separation: the casted films of PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc) were kept in a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> atmosphere in a desiccator at room temperature for 6 weeks followed by drying *in vacuo*. In order to provide deeper insights into the morphological characteristics of the presented grafted diblock copolymers, TEM measurements on ultrathin sections of the annealed samples were performed. It is worthy of mentioning that due to the presence of iron in both metallopolymer samples, no additional staining of the ultrathin sections was necessary. Because of the high electron density, the dark domains can be assigned to the ferrocene-containing block segment. TEM images for sample PS<sub>727</sub>-*b*-(PI<sub>658</sub>-*g*-PFS) are given in Figure 5 showing a spherical morphology for PS in a dark ferrocene-containing matrix.

Compared to this morphology, the PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc) sample revealed a lamellar structure in TEM measurements as shown in Figure 6.

In summary, this synthetically orientated study proved the successful incorporation of PFS and PVFc into block copolymer structures via a grafting-to approach. In the ensuing sections, we focus on investigating the structure formation of PVFc-grafted block copolymer more thoroughly, using additional analytical techniques.

**Investigation of the PVFc-Grafted Block Copolymer Bulk Morphology by SAXS and AFM.** For interpretation of the darker appearing PVFc-containing lamella morphology of PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc) in Figure 6, we additionally synthesized a polyvinylferrocene-grafted polyisoprene (PI<sub>672</sub>-*g*-PVFc) in exactly the same manner compared to the corresponding block copolymer (refer to Experimental Section). Values for  $M_n$ ,  $M_w$ , and  $\bar{D}$  are compiled in Table 1. In brief, the overall molar mass was determined by SEC measurements revealing a  $M_w$  of 315 kDa and a  $\bar{D}$  of 3.71 after PVFc grafting. The content of 1,2-PI units was determined to be 28.4 mol as evidenced by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

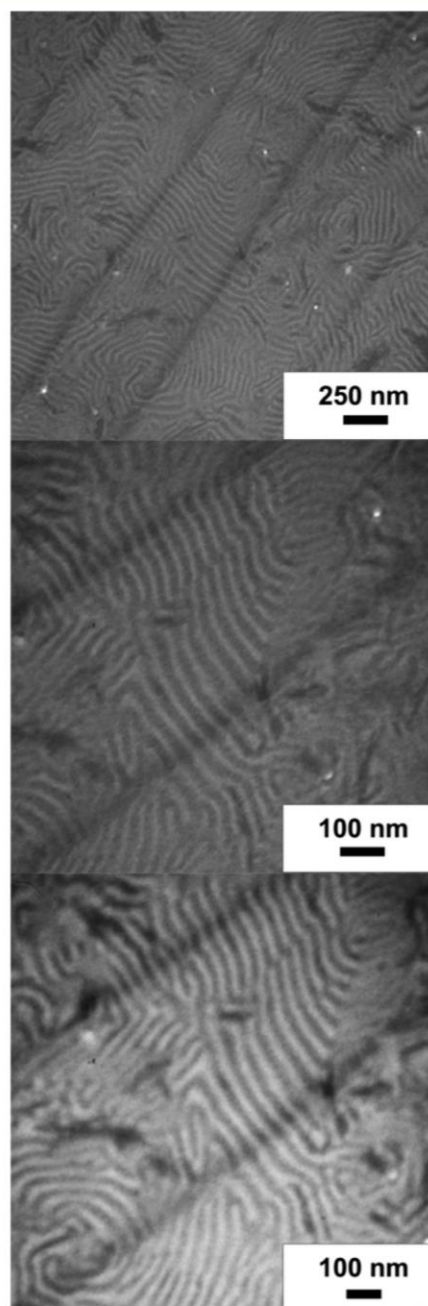
Both samples, PI<sub>672</sub>-*g*-PVFc and PS<sub>860</sub>-*b*-(PI<sub>782</sub>-*g*-PVFc) were measured by small-angle X-ray scattering (SAXS) at room temperature in order to gain insights into the bulk morphology. The scattering profiles are displayed in Figure 7. Red data



**Figure 5.** TEM images of  $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-g-PFS)}$  obtained without staining of the ultrathin slices. The sample was prepared by evaporating methylene chloride solvent followed by thermal annealing at 60 °C in a nitrogen atmosphere for 3 days. The size of the sphere-like features was 29 nm.

points represent the metallopolymer grafted block copolymer  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ , while the black profile corresponds to  $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$ . The scattering profile exhibits a shoulder at low  $q$  and a rather broad maximum at larger scattering angle. This pointed to the existence of two types of ordered domains that contribute to the scattering profile at different scales.

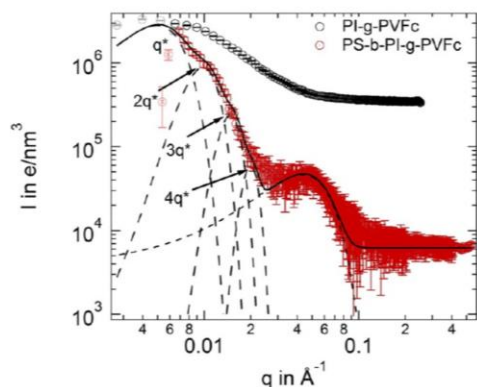
The  $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$  polymer (black data points) revealed an intensity variation that monotonously decayed with scattering angle. This scattering is caused by disordered domains. The



**Figure 6.** TEM images of  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  obtained without staining of the ultrathin slices. The sample was obtained by slowly evaporating methylene chloride from a solution-cast film for 6 weeks followed by drying *in vacuo*. The lamellar distance was 31 nm.

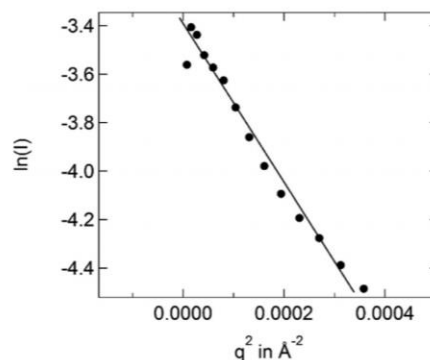
scattering profile of the metallopolymer grafted block copolymer may be quantitatively described by a simple structural model. We assume (as suggested by TEM measurements) that the overall domain structure is lamellar which gives rise to a series of scattering maxima at multiples of a lowest order  $q^*$ . This structure was the result of the microphase separation between both blocks of the corresponding block segments. The intensity of higher order reflections decayed





**Figure 7.** Small-angle X-ray scattering (SAXS) profile of the  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  (red) and  $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$  (black). The black full line represents the model as discussed in the text. Broken lines show the contribution of higher order reflections from the lamellar domain structure to the intensity profile. Black vs red curves have been shifted vertically for clarity. Some points in light color at low  $q$  were influenced by the beam stop of the instrument and are not taken into account in the fit.

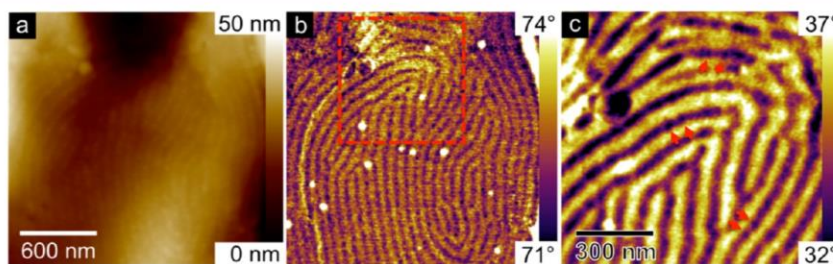
according to the form factor of the lamellae. In an effort to make use of the full scattering profile, we fitted the scattering profile in the low  $q$  regime with a sum of three Gaussian peaks with equal width and positions given by  $q^*$  to obtain the relevant structural parameters. The scattering profile for the  $\text{PI-g-PVFc}$  does not show the bump caused by interdomain interference. The density of PVFc appears to be lower in this grafted polymer such that an expected interference was outside our  $q$  range. The broad maximum at larger  $q$  is caused by the additional microphase separation of the polyisoprene backbone from the grafted PVFc chains. The resulting domains were characterized by a next-neighbor distance  $d$  which is related to the maximum position  $q_{\text{max}} = 2\pi/d$ . This peak is included in the fit as an additional Gaussian function located at  $q_{\text{max}}$ . It can be concluded from Figure 7 that this model provided an excellent fit of the data. We found  $q^* = 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  as the position of the first-order maximum from the lamellar structure. This  $q$  is nearly outside the experimentally accessible range, and only the higher orders 2–4 were clearly found in the scattering profile. For example, the corresponding lamellar thickness for  $4q^*$  is 125.6 nm, which is in good agreement with a single lamellar thickness of 31 nm as observed in TEM. The maximum at large  $q$  is found at  $q_{\text{max}} = 0.042 \text{ \AA}^{-1}$ . The scattering from the  $\text{PI-g-PVFc}$  is assumed to be exclusively due to domain scattering without contribution from a structure factor because of interdomain interference. This assumption is justified by the data shown in Figure 8 (Guinier plot). We conclude that this scattering results from the domains existing in the PVFc-grafted PI domain, corresponding to a next-neighbor distance of 15 nm. In order to determine the size of the spherical domains in the  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$ , we analyzed the measurement done on a  $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$  featuring a similar composition for the PVFc-containing lamellar PI domain. These data are included in Figure 7 as black data points. The average size of the scattering domains can be taken from these data making use of Guinier's law for the scattering at low angles. A linear relationship can be expected for the  $\ln I$  vs  $q^2$  plot shown in Figure 8. Indeed, this is nicely shown by the data, and the radius of gyration determined from these data is  $R_g = 9.9 \text{ nm}$ .



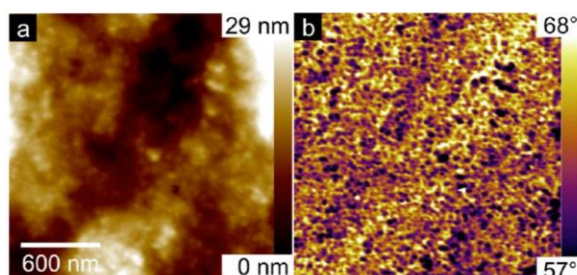
**Figure 8.** Logarithmic intensity versus  $q^2$  of the  $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$  sample (black curve in Figure 7). The radius of gyration can be extracted from the slope of the straight line.

Finally, we characterized the surface morphology of both  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  and  $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$  samples by amplitude-modulation atomic force microscopy (AM-AFM). Figure 9 shows the topography (a) and conventional phase image (b) of the  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  sample as well as the second eigenmode phase image (c). The surface topography slightly revealed the lamellar structure of the PVFc-grafted diblock copolymer. This is a consequence of the feedback mechanism keeping the cantilever oscillating at constant amplitude. Since the polymer consists of a stiff PS and a rather soft PI block, the  $z$ -piezo has to compensate for the different indentation depths on both regions.<sup>83,84</sup> In the phase image (b), however, the lamellar long-range order is clearly visible, depicting PS in bright and PVFc-grafted PI in dark color. To enhance the lateral resolution and to reveal the substructure of the PVFc-grafted PI lamellae, we rescanned the area marked by the red dashed frame of Figure 9b and applied bimodal atomic force microscopy.<sup>85</sup> This advanced AFM technique exploits the high sensitivity of higher eigenmodes for compositional heterogeneities well suited for the high-resolution imaging of polymers.<sup>86</sup> In contrast to conventional amplitude modulation (tapping mode) AFM, a higher eigenmode is additionally excited to the fundamental resonance of the cantilever, and its corresponding amplitude, phase, or resonance frequency shift can be analyzed. Figure 9c shows the second eigenmode phase image of the  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  specimen revealing spherical subdomains (dark spots) within the PVFc-grafted PI lamellae corresponding to the ferrocene-containing polymer. The morphological structure of the grafted diblock copolymer measured by AFM is in excellent agreement with the TEM and SAXS results. As a comparison experiment, we characterized the surface structure of the  $\text{PI}_{672}\text{-g-PVFc}$  polymer by AFM. Figure 10 shows the topography (a) and respective phase image (b). The phase image again revealed dark spots embedded in a bright matrix. According to the phase convention of the AFM and the dissipation processes at the nanoscale, dark spots correspond to regions with less energy dissipation in the tip-sample interaction as brighter regions.<sup>84,87</sup> In these polymer studies, low-energy dissipation was attended by high stiffness and vice versa. Thus, we conclude that the dark spots mainly consist of the stiff PVFc and the bright regions are the relatively soft PI segments. Transferring this knowledge to the structure of  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-g-PVFc)}$  revealed by bimodal AFM in Figure 9c, it can be deduced that the polystyrene block (bright lamellae) phase separates from the polyisoprene block (dark





**Figure 9.** Bimodal AFM images of the  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$  sample. (a) Topography, (b) first eigenmode phase image, and (c) second eigenmode phase image (hardware zoom into the red dashed frame in (b)). The red arrows highlight spherical substructures within the PVFc-grafted PI lamellae. These substructures correspond to the PVFc segments.



**Figure 10.** Phase imaging data of a  $\text{PI}_{672}\text{-}g\text{-PVFc}$  sample. (a) Topography and (b) phase image reveal the spherical substructure of the PVFc-containing polymer.

lamellae) in a lamellar structure with spheres forming polyvinylferrocene subdomains (dark spots) in the polyisoprene lamellae.

## CONCLUSION

Here, we present an efficient route for the preparation of Polystyrene-*block*-polyisoprene ( $\text{PS-}b\text{-PI}$ ) with molar masses in the range  $135\text{--}148\text{ kg mol}^{-1}$  ( $\bar{D} = 1.01\text{--}1.10$ ) grafted with polyvinylferrocene (PVFc) or polyferrocenyldimethylsilane (PFS) by an iterative anionic polymerization route. The success of hydrosilylation of the pristine block copolymers and subsequent anionic “grafting to” of the low molar mass metallopolymer ( $1.5\text{ kg mol}^{-1}$  for PFS and  $2.3\text{ kg mol}^{-1}$  for PVFc) was proven by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and SEC measurements yielding  $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-}g\text{-PFS)}$  and  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$  featuring 43 and 34 vol % PFS and PVFc, respectively. Microphase separation was observed for the metallopolymer-grafted copolymers after solvent and thermal annealing without additional selective staining due to the presence of the metallopolymer in one block segment as evidenced by TEM. In the case of  $\text{PS}_{727}\text{-}b\text{-(PI}_{658}\text{-}g\text{-PFS)}$  a spherical morphology of PS in a PI-*g*-PFS matrix was observed, while in the case of  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$ , a lamellar morphology was obtained. Further investigations of the microstructure for sample  $\text{PS}_{860}\text{-}b\text{-(PI}_{782}\text{-}g\text{-PVFc)}$  revealed that the PVFc-containing lamellae featured a substructure consisting of PVFc spheres in a PI matrix which was corroborated by small-angle X-ray scattering and amplitude-modulation atomic force microscopy. We expect these insights into the structure formation of metallopolymer-grafted block copolymer structures help to develop applications in fields of nanolithography and magnetic nanomaterials in the future.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.macromol.6b00577.

Additional data, SEC measurements for block and grafted copolymers,  $^1\text{H}$  NMR spectra of  $\text{PS-}b\text{-PI}$ ,  $^1\text{H}$  NMR spectra of stock solutions of hydrosilylated  $\text{PS-}b\text{-PI}$ , DSC and WAXS measurements of homopolymers and grafted block copolymers (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de) (M.G.).

### Author Contributions

C.R. and M.A. contributed equally to this work.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Marion Trautmann for SEC measurements and support with TEM. We thank Dr. Kathrin Hofmann (Inorganic Chemistry Department, TU Darmstadt) for WAXS measurements and kind discussions. M.G. thanks the Max-Buchner-Foundation and the Fonds der Chemischen Industrie for financial support of this work. M.G. and M.A. acknowledge the German Research Foundation (DFG GA 2169/1-1). This work has been partially supported in the frame of the LOEWE project Soft Control by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research and the Arts.

## REFERENCES

- (1) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, 1998.
- (2) Lazzari, M.; Liu, G.; Lecommandoux, S. *Block Copolymers in Nanoscience*; Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
- (3) Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 875–893.
- (4) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 146–177.
- (5) Klinger, D.; Robb, M. J.; Spruell, J. M.; Lynd, N. A.; Hawker, C. J.; Connal, L. A. Supramolecular guests in solvent driven block copolymer assembly: From internally structured nanoparticles to micelles. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5038–5042.
- (6) Hayward, R. C.; Pochan, D. J. Tailored Assemblies of Block Copolymers in Solution: It Is All about the Process. *Macromolecules* **2010**, *43* (8), 3577–3584.



- (7) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Phys. Today* **1999**, *52* (2), 32.
- (8) Hillmyer, M. A. Nanoporous Materials from Block Copolymer Precursors. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *190*, 137–181.
- (9) Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. Functional nanomaterials based on block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1325–1349.
- (10) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 101–113.
- (11) Smith, A. E.; Xu, X.; McCormick, C. L. Stimuli-responsive amphiphilic (co)polymers via RAFT polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 45–93.
- (12) Han, D.; Tong, X.; Zhao, Y. Fast Photodegradable Block Copolymer Micelles for Burst Release. *Macromolecules* **2011**, *44*, 437–439.
- (13) Du, J.; Fan, L.; Liu, Q. pH-Sensitive Block Copolymer Vesicles with Variable Trigger Points for Drug Delivery. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8275–8283.
- (14) Hu, J.; Meng, H.; Li, G.; Ibekwe, S. I. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Mater. Struct.* **2012**, *21*, 053001.
- (15) Schacher, F. H.; Ruper, P. A.; Manners, I. Functional Block Copolymers: Nanostructured Materials with Emerging Applications. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51* (32), 7898–7921.
- (16) Clodt, J. I.; Filiz, V.; Rangou, S.; Buhr, K.; Abetz, C.; Höche, D.; Hahn, J.; Jung, A.; Abetz, V. Double Stimuli-Responsive Isoporous Membranes via Post-Modification of pH-Sensitive Self-Assembled Diblock Copolymer Membranes. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 731–738.
- (17) Gallei, M.; Rangou, S.; Filiz, V.; Buhr, K.; Bolmer, S.; Abetz, C.; Abetz, V. The Influence of Magnesium Acetate on the Structure Formation of Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine)-Based Integral-Asymmetric Membranes. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1037–1046.
- (18) Schmidt, B. V. K. J.; Elbert, J.; Barner-Kowollik, C.; Gallei, M. Individually Addressable Thermo- and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 708–714.
- (19) Staff, R. H.; Gallei, M.; Landfester, K.; Crespy, D. Hydrophobic Nanocontainers for Stimulus-Selective Release in Aqueous Environments. *Macromolecules* **2014**, *47*, 4876–4883.
- (20) Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. Patchy nanocapsules of poly(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9042–9049.
- (21) Rüttiger, C.; Pfeifer, V.; Rittscher, V.; Stock, D.; Scheid, D.; Vowinkel, S.; Roth, F.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Elbert, J.; Ionescu, E.; Gallei, M. One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1129–1137.
- (22) Lallana, E.; Tirelli, N. Oxidation-Responsive Polymers: Which Groups to Use, How to Make Them, What to Expect From Them (Biomedical Applications). *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 143–158.
- (23) Patel, H.; Li, X.; Karan, H. I. Amperometric Glucose Sensors Based on Ferrocene Containing Polymeric Electron Transfer Systems - A Preliminary Report. *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 1073–1076.
- (24) Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. Redox-responsive self-healing materials formed from host-guest polymers. *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 511.
- (25) Savka, R.; Foro, S.; Gallei, M.; Rehahn, M.; Plenio, H. Oxidation-triggered Ring-opening Metathesis Polymerization. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 10655–10662.
- (26) Plamper, F. A. Changing Polymer Solvation by Electrochemical Means: Basics and Applications. *Adv. Polym. Sci.* **2014**, *266*, 125–212.
- (27) Carraher, C. E.; Abd-El-Aziz, A. S.; Pittman, C.; Sheats, J.; Zeldin, M. A *Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*; Wiley: New York, 2003.
- (28) Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- (29) Whittell, G. R.; Manners, I. Metallopolymers: New Multifunctional Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3439–3468.
- (30) Whittell, G. R.; Hager, M. D.; Schubert, U. S.; Manners, I. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 176–188.
- (31) Abd-El-Aziz, A. S.; Strohm, E. A. Transition metal-containing macromolecules: En route to new functional materials. *Polymer* **2012**, *53* (22), 4879–4921.
- (32) Gallei, M. The Renaissance of Side-Chain Ferrocene-Containing Polymers: Scope and Limitations of Vinylferrocene and Ferrocenyl Methacrylates. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 699–704.
- (33) Abd-El-Aziz, A. S.; Agatemor, C.; Etkin, N. Sandwich complex-containing macromolecules: property tunability through versatile synthesis. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 513–559.
- (34) Beladi-Mousavi, S. M.; Sadaf, S.; Walder, L.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Eigler, S.; Halbig, C. E. Poly(vinylferrocene) – Reduced Graphene Oxide as a High Power/High Capacity Cathodic Battery Material. *Adv. Energy Mater.* **2016**, DOI: 10.1002/aenm.201600108.
- (35) Yan, Y.; Zhang, J.; Ren, L.; Tang, C. Metal-containing and related polymers for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, DOI: 10.1039/c6cs00026f.
- (36) Hempenius, M. A.; Cirmi, C.; Savio, F. L.; Song, J.; Vancso, G. J. Poly(ferrocenylsilane) Gels and Hydrogels with Redox-Controlled Actuation. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 772–783.
- (37) Ma, Y.; Dong, W.-F.; Hempenius, M. A.; Möhwald, H.; Vancso, G. J. Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 724–729.
- (38) Elbert, J.; Mersini, J.; Vilbrandt, N.; Lederle, C.; Kraska, M.; Gallei, M.; Stühn, B.; Plenio, H.; Rehahn, M. Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs Second Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4255–4267.
- (39) Elbert, J.; Gallei, M.; Rüttiger, C.; Brunsen, A.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Ferrocene Polymers for Switchable Surface Wettability. *Organometallics* **2013**, *32*, 5873–5878.
- (40) Elbert, J.; Krohm, F.; Rüttiger, C.; Kienle, S.; Didzoleit, H.; Balzer, B. N.; Hugel, T.; Stühn, B.; Gallei, M.; Brunsen, A. Polymer-Modified Mesoporous Silica Thin Films for Redox-Mediated Selective Membrane Gating. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1591–1601.
- (41) Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R. W.; Biesalski, M.; Gallei, M. Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.065.
- (42) Foucher, D. A.; Tang, B.-Z.; Manners, I. Ring-Opening Polymerization of Strained, Ring-Tilted Ferrocenophanes: A Route to High Molecular Weight Poly(ferrocenylsilanes). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246–6248.
- (43) Manners, I. Ring-Opening Polymerization (ROP) of Strained Metallocenophanes: The Discovery and Development of a New route to High Molecular Weight Poly(metallocenes). *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 371–381.
- (44) Bellas, V.; Rehahn, M. Polyferrocenylsilane-Based Polymer Systems. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 5082–5104.
- (45) Zhou, J.; Whittell, G. R.; Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3529–3543.
- (46) Arimoto, F. S.; Haven, A. C. Derivatives of Dicyclopentadienyliron. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295.
- (47) George, M.; Hayes, G. J. Polymerization of vinylferrocene in chloroform. *Polymer* **1974**, *15*, 397–400.
- (48) George, M.; Hayes, G. J. Free-Radical Polymerization of Vinylferrocene. II. Spectroscopic and Physical Properties. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 475–488.
- (49) Pittman, C. U.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P. Kinetics of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate Poly-

merization. Preparation of Polymeric Ferricinium Salts. *Macromolecules* **1970**, *3*, 105–107.

(50) Pittman, C. U.; Hirao, A. Anionic homopolymerization of ferrocenylmethyl methacrylate. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15*, 1677–1686.

(51) Pittman, C. U.; Hirao, A. Synthesis of block copolymers containing poly(ferrocenylmethyl methacrylate) units. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, *16*, 1197–1209.

(52) Pittman, C. U.; Lin, C. C. Attempted anionic homo- and copolymerization of vinylcymantrene, ferrocenylmethyl acrylate,  $\eta^6$ -(benzyl acrylate)-tricarbonylchromium, and  $\eta^4$ -(2,4-hexadien-1-yl methacrylate)-tricarbonyliron. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 271–275.

(53) Gallei, M.; Schmidt, B. V. K. J.; Klein, R.; Rehahn, M. Defined Poly[styrene-*block*-(ferrocenylmethyl methacrylate)] Diblock Copolymers via Living Anionic Polymerization. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1463–1469.

(54) Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Based Diblock Copolymers with Vinylferrocene, Ferrocenylmethyl Methacrylate, and [1]Dimethylsilaferrocenophane. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 889–896.

(55) Hirano, T.; Yoo, H.-S.; Ozama, Y.; Abou El-Magd, A.; Sugiyama, K.; Hirao, A. Precise Synthesis of Novel Ferrocene-Based Star-Branched Polymers by Using Specially Designed 1,1-Diphenylethylene Derivatives in Conjunction with Living Anionic Polymerization. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2010**, *20*, 445–456.

(56) Nuyken, O.; Burkhardt, V.; Hübsch, C. Anionic homo- and block copolymerization of vinylferrocene. *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3353–3363.

(57) Morsbach, J.; Natalello, A.; Elbert, J.; Winzen, S.; Kroeger, A.; Frey, H.; Gallei, M. Redox-Responsive Block Copolymers: Poly(vinylferrocene)-*b*-poly(lactide) Diblock and Miktoarm Star Polymers and Their Behavior in Solution. *Organometallics* **2013**, *32*, 6033–6039.

(58) Tonhauser, C.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Gallei, M.; Frey, H. Water-Soluble Poly(vinylferrocene)-*b*-Poly(ethylene oxide) Diblock and Miktoarm Star Polymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3409–3418.

(59) Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. Silacyclobutane-Mediated Re-Activation of “Sleeping” Polyvinylferrocene Macro-Anions: A Powerful Access to Novel Metalloblock Copolymers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1844–1854.

(60) Hardy, C. G.; Ren, L.; Zhang, J.; Tang, C. Side-Chain Metallocene-Containing Polymers by Living and Controlled Polymerizations. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52*, 230.

(61) Shankar, R.; Saxena, A.; Brar, A. S. Synthesis and reactivity of novel oligosilanes bearing functional carbosilane side chains. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 262–270.

(62) Wurm, F.; Hilf, S.; Frey, H. Electroactive linear-hyperbranched block copolymers based on linear poly(ferrocenylsilane)s and hyperbranched poly(carbosilane)s. *Chem. - Eur. J.* **2009**, *15* (36), 9068–9077.

(63) Kudo, H.; Fujiwara, Y.; Miyasaka, M.; Nishikubo, T. Synthesis of polycarbosilanes by A2 + Bn (n = 2, 3, and 4) type hydrosilylation reaction and evaluation of their refractive index properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48* (24), 5746–5751.

(64) Hilf, S.; Cyr, P. W.; Rider, D. A.; Manners, I.; Ishida, T.; Chujo, Y. A Versatile and Efficient Hydrosilylation Route to Functionalized Polyferrocenylsilanes. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 950–954.

(65) Martínez-Montero, I.; Bruña, S.; González-Vadillo, A. M.; Cuadrado, I. Thiol–Ene Chemistry of Vinylferrocene: A Simple and Versatile Access Route to Novel Electroactive Sulfur- and Ferrocene-Containing Model Compounds and Polysiloxanes. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1301–1315.

(66) Rittscher, V.; Gallei, M. A convenient synthesis strategy for microphase-separating functional copolymers: the cyclohydrocarbosilane tool box. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, S653–S662.

(67) Neugebauer, D. Two decades of molecular brushes by ATRP. *Polymer* **2015**, *72*, 413–421.

(68) Siegwart, D. J.; Oh, J. K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18–37.

(69) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.

(70) Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B.; Schadler, L.; Kumar, S. K. Conformational Transitions of Spherical Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, and Theory. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1564–1570.

(71) Goodwin, A.; Kang, N.-G.; Mays, J. W. *Graft and Comblike Polymers*; Springer: Heidelberg, Germany, 2015.

(72) Zhang, H.; Qu, C.; He, J. Cylindrical polymer brushes with dendritic side chains by iterative anionic reactions. *Polymer* **2015**, *64*, 240–248.

(73) Cameron, G. G.; Qureshi, M. Y. Grafting of Polybutadiene Functionalised with Chlorosilane Groups. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1981**, *2*, 287–291.

(74) Hadjichristidis, N.; Xenidou, M.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Poulos, Y.; Avgeropoulos, A.; Sioula, S.; Paraskeva, S.; Velis, G.; Lohse, D. J.; Schulz, D. N.; Fetters, L. J.; Wright, P. J.; Mendelson, R. A.; Garcia-Franco, C. A.; Sun, T.; Ruff, C. J. Well-Defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 1. Synthesis and Characterization. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2424–2436.

(75) Fernyhough, C. M.; Young, R. N.; Poche, D.; Degroot, A. W.; Bosscher, F. Synthesis and Characterization of Polybutadiene and Poly(ethylene-1-butene) Combs. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7034–7041.

(76) Kloninger, C.; Rehahn, M. 1,1-Dimethylsilacyclobutane-Mediated Living Anionic Block Copolymerization of [1]-Dimethylsilaferrocenophane and Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720–1727.

(77) Sader, J. E.; Chon, J. W. M.; Mulvaney, P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, *70*, 3967–3969.

(78) Strobl, G. R. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr.* **1970**, *26*, 367–375.

(79) Khandpur, A. K.; Förster, J. S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Brass, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796–8806.

(80) Brandrup, J. I.; Edmund, E. A.; Grulke, H.; Abe, A.; Bloch, D. R. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons: 1999.

(81) Xu, J.; Bellas, V.; Jungnickel, B.; Stühn, B.; Rehahn, M. A Novel Crystallization Scheme in Poly[styrene-*block*-(ferrocenyl dimethylsilane)] Diblock Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211* (21), 2276–2285.

(82) Papkov, V. S.; Gerasimov, M. V.; Dubovik, I. I.; Sharma, S.; Dementiev, V. V.; Pannell, K. H. Crystalline Structure of Some Poly(ferrocenylenedialkylsilanes). *Macromolecules* **2000**, *33*, 7107–7115.

(83) Knoll, A.; Magerle, R.; Krausch, G. Tapping mode atomic force microscopy on polymers: Where is the true sample surface? *Macromolecules* **2001**, *34*, 4159–4165.

(84) Dietz, C.; Zerson, M.; Riesch, C.; Franke, M.; Magerle, R. Surface Properties of Elastomeric Polypropylenes Studied with Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **2008**, *41* (23), 9259–9266.

(85) Rodríguez, T. s. R.; García, R. Compositional mapping of surfaces in atomic force microscopy by excitation of the second normal mode of the microcantilever. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 449.

(86) Dietz, C.; Schulze, M.; Voss, A.; Riesch, C.; Stark, R. W. Bimodal frequency-modulated atomic force microscopy with small cantilevers. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1849–1856.

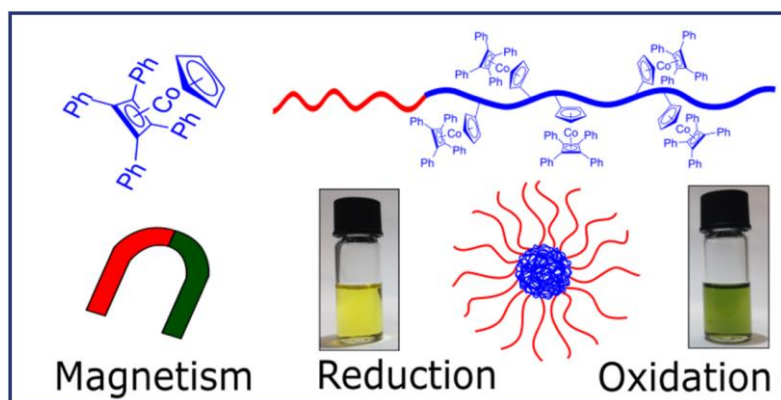
(87) Garcia, R.; Gomez, C. J.; Martinez, N. F.; Patil, S.; Dietz, C.; Magerle, R. Identification of nanoscale dissipation processes by dynamic atomic force microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 016103.



#### **4.4. Einer für alle: Cobaltbasierte Polymethacrylate für magnetische Keramiken, Blockcopolymerisation, unerwartete Elektrochemie und Stimulus-responsivität**

Wie bereits einleitend in Kapitel 2.5 beschrieben, erfreuen sich metallbasierte Polymere dank ihrer vielversprechenden halbleitenden, redoxresponsiven, photophysikalischen, optoelektronischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften einer immer größer werdenden Beachtung. Dabei liegt der Fokus, wie auch in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt meist auf Fc-haltigen Polymeren. Wissenschaftliche Arbeiten zu cobaltbasierten Polymeren spielen in der Literatur lediglich eine Nebenrolle, was mitunter an der Toxizität, den nur wenig zugänglichen, stabilen Monomeren, wie auch an den nur geringen Molekulargewichten und den teils schlechten Löslichkeiten bereits beschriebener Polymere liegt.<sup>[214]</sup> Neutrale cobaltoarenocenbasierte (Meth-)Acrylate und deren Polymerisation konnten 2011 erstmals von der Gruppe um RAGOGNA beschrieben werden.<sup>[217]</sup> Dabei handelt es sich um ein 18-Elektronen-Cobaltkomplex, welcher isoelektronisch zu Ferrocen ist. Neben einfachen, frei radikalischen Polymerisationen konnten zudem über RAFT-Polymerisationen von cobalt(I)basierten Acrylaten niedermolekulare (Blockco-)Polymere erhalten werden.<sup>[218]</sup>

In diesem Abschnitt wird die Synthese und Polymerisation eines Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclobutadienyl-basierten (CpCoCb) Methacrylates demonstriert. Die Synthese des Monomers erfolgte über eine einstufige Synthese des ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-4-hydroxybutan-1-on)cobalt( $\eta^4$ -tetraphenyl-cyclobutadiene) Präkursors gefolgt von einer Steglich-Veresterung mit Methacrylsäure. Mittels freier radikalischer Polymerisation gelang die Polymerisation des synthetisierten Monomers mit Molmassen von über  $50 \text{ kg mol}^{-1}$ , sowie erstmals die Blockcopolymerisation mit Methylmethacrylat in unterschiedlichen Zusammensetzungen mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP). Alle erhaltenen Polymere konnten mittels gängiger Struktur- und thermischer Analysemethoden charakterisiert werden. Die nach thermischer Behandlung erhaltenen magnetischen Cobaltoxidkeramiken wurden weiter mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Raman-Spektroskopie und supraleitender Quanteninterferenzeinheit (SQUID) auf ihre Zusammensetzung und magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Cyclovoltammetrie-Experimente bestätigten darüber hinaus das reversible Redoxverhalten der Polymere sowohl in oxidativer, wie auch reduktiver Richtung unter Bildung kationischer bzw. anionischer Spezies. Durch chemische Oxidation und Reduktion wurde der multi-redoxresponsive Charakter der Blockcopolymere an TEM-Aufnahmen von mizellaren Strukturen auch experimentell bestätigt. Zusammengefasst konnten neue Erkenntnisse zu den Eigenschaften neutraler Co-basierter Polymere gewonnen werden, die in möglichen Bereichen der Nanolithographie, der selektiven Separation von Molekülen oder in der Bildung magnetischer Bauteile Anwendung finden könnten.



**Abbildung 33:** *Table of Content* Grafik zu "Einer für alle: Cobaltbasierte Polymethacrylate für magnetische Keramiken, Blockcopolymerisation, unerwartete Elektrochemie und Stimuli-Responsivität". Mit Genehmigung aus Referenz [426] übernommen.<sup>[426]</sup> Copyright © 2016, Royal Society of Chemistry.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in POLYMER CHEMISTRY veröffentlicht:

C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, "One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness", *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 1129-1137.

Die *Supplementary Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1039/c5py01845e) verfügbar.

Publiziert von der Royal Society of Chemistry unter der Creative Commons Attribution 3.0 (CC BY 3.0) Unported Licence.

Teile dieser Arbeit sind bereits in der Masterthesis von Herrn Viktor Pfeifer verwendet worden. Masterthesis von Viktor Pfeifer, "Synthese und Charakterisierung Cobalt-basierter Monomere und deren Polymerisation", **2015**, Goethe Universität Frankfurt am Main.





Cite this: *Polym. Chem.*, 2016, 7, 1129

# One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness†

C. Rüttiger,<sup>‡a</sup> V. Pfeifer,<sup>‡a</sup> V. Rittscher,<sup>a</sup> D. Stock,<sup>a</sup> D. Scheid,<sup>a</sup> S. Vowinkel,<sup>a</sup> F. Roth,<sup>b</sup> H. Didzoleit,<sup>c</sup> B. Stühn,<sup>c</sup> J. Elbert,<sup>§a</sup> E. Ionescu<sup>b</sup> and M. Gallei<sup>\*a</sup>

Novel cobalt-containing homo- and diblock copolymers with poly(methyl methacrylate) (PMMA) are synthesized by atom transfer radical polymerization (ATRP) of a neutral cobalt-complex methacrylate. An efficient route for a single-step synthesis of the cobalt precursor based on easily-available starting materials followed by esterification with methacrylic acid is presented. The cobalt-methacrylate monomer is furthermore polymerized by thermal, free radical and statistical copolymerization with MMA and investigated with respect to (absolute) molar masses, polymer composition, and thermal properties. ATRP affords block copolymers as evidenced by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, size exclusion chromatography (SEC) and differential scanning calorimetry (DSC). The cobalt-containing homopolymers are investigated and tailored with respect to their thermal conversion into magnetic cobalt oxides and elemental cobalt which is evidenced by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry measurements. The (reversible) electrochemistry of the cobalt-containing polymethacrylates and block copolymers thereof are thoroughly addressed by cyclic voltammetry (CV) studies. Interestingly, the prepared metalloblock copolymers exhibit redox-responsiveness (both reduction and oxidation) and thus structure formation in the presence of a reduction or oxidation reagent are demonstrated by transmission electron microscopy (TEM).

Received 18th November 2015,  
Accepted 13th December 2015  
DOI: 10.1039/c5py01845e  
www.rsc.org/polymers

## Introduction

In the recent past, metal-containing polymers attracted enormous attention due to their promising combination of redox, mechanical, semi-conductive, photo-physical, optoelectronic, magnetic and catalytic properties as well as their mechanical robustness.<sup>1–13</sup> These polymers can either feature a metal center as an integral part of the polymer main chain or the

metal-containing moiety is laterally attached to the polymer chain. The vast majority of reports on metal-containing polymers deal with metallocene-based polymers, *i.e.*, metal centres sandwiched between cyclic hydrocarbon moieties, as recent synthetic pathways – mainly focussing on ferrocene monomers – led to stable and well characterized functional materials. In the 1970s Pittman and co-workers succeeded in (co)polymerizing ferrocenyl (meth)acrylates with different monomers by free radical polymerization (FRP) and anionic polymerization,<sup>14–17</sup> while anionic block copolymerization has been reported more recently.<sup>18,19</sup> A breakthrough in the synthesis of metallopolymer represents the ring-opening polymerization (ROP) of strained *ansa*-metallocenophanes found by Manners and co-workers, yielding interesting main-chain metallopolymer.<sup>20–22</sup> Since Manners' discovery, high-molecular weight polyferrocenylsilanes (PFS) and manifold PFS-based block copolymers with interesting properties were synthesized. Notwithstanding the obstacles in the past, the synthesis of side chain metallopolymer is a field of growing interest. Excellent reviews in that field comprising the synthesis as well as novel applications for ferrocene- and cobaltocene-containing polymers were given by Tang and co-workers.<sup>23–25</sup> Additionally, ferro-

<sup>a</sup>Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany.  
E-mail: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

<sup>b</sup>Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Darmstadt, Hochschulstr. 8, D-64289 Darmstadt, Germany

<sup>c</sup>Materials Science Department, Technische Universität Darmstadt, Jovanka-Bontschits-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

†Electronic supplementary information (ESI) available: Additional data on general characterization methods, materials, monomer and polymer syntheses, NMR spectra, molecular weight distributions, Raman spectral indicators, DSC thermograms, SQUID measurement, cyclic voltammetry studies. See DOI: 10.1039/c5py01845e

‡These authors contributed equally.

§Present address: Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, 77 Massachusetts Avenue, Cambridge, MA, 02139, USA.

cene- and cobalt-containing metallopolymers were found to be feasible as precursors for the preparation of magnetic nanoparticles.<sup>26–31</sup>

Block copolymers consist of two or more polymer segments covalently connected to each other and they have attracted enormous attention in the recent past due to their unique capability of forming fascinating nanostructures in the bulk or by self-organization in solvents.<sup>32–38</sup> Therefore, applications of block copolymers are manifold ranging, *e.g.* from fields of nanolithography, drug delivery to separation technologies. Metalblock copolymers have been used for a variety of interesting applications, which have been reviewed by Manners *et al.* very recently.<sup>39</sup> For example, Tang *et al.* reported on the successful synthesis and self-assembly of triblock copolymers featuring a poly(ferrocenyl methacrylate) block segment for the preparation of ordered iron oxides.<sup>40</sup>

Compared to ferrocene-containing polymers, much less research is carried out in the field of cobalt-containing polymers. In particular the studies on the 18-electron cobaltocenium complex have garnered a great deal of attention. The important difference compared to the isoelectronic ferrocene moiety is the presence of a charge on these complexes and the corresponding metallopolymers which dictates solubility and properties. Excellent reviews within this field of research are given by Tang and co-workers.<sup>24,25</sup> Very recently, Zhang *et al.* reported on the formation of anion-responsive cobaltocenium-based polyelectrolytes with potential applications in the field of healthcare and environmental treatment.<sup>41</sup> Neutral cobalt(i)-containing metallopolymers consisting of mixed cyclopentadienyl-cobalt-cyclobutadienyl (CpCoCb) complexes were reported by the group of Ragogna.<sup>42</sup> Recently, a reversible addition–fragmentation transfer (RAFT) polymerization of a Co(i)-acrylate derivative was used for the preparation of low molar mass cobalt-containing block copolymers.<sup>43</sup>

In the present study, the preparation of mixed CpCoCb-containing methacrylate and polymerization (free radical, copolymerization, and atom transfer radical polymerization) and block copolymerization are described. The monomer precursor ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-4-hydroxybutan-1-on)cobalt( $\eta^4$ -tetraphenylcyclobutadiene) **3** and its esterification with methacrylic acid are shown in Fig. 2. The ring-opening reaction of  $\gamma$ -butyrolactone **2** with sodium cyclopentadienylide (NaCp, **1**) followed by the reaction with  $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$  and cyclooctadiene (COD) for the preparation of mixed and stable CpCoCOD complexes was reported by Gleiter *et al.*<sup>44</sup> and Sigman *et al.*<sup>45</sup> Ragogna and co-workers further developed a route for the synthesis of the mixed cyclopentadienyl-cobalt-cyclobutadienyl (CpCoCb) complex **3** by using a multi-step reaction with the COD-cobalt complex as an intermediate.<sup>43</sup> Inspired by the synthesis of different mixed CpCoCb complexes by Anderson *et al.*,<sup>46</sup> we developed a more convenient single-step synthesis for derivative **3**, *i.e.* ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-4-hydroxybutan-1-on)cobalt( $\eta^4$ -

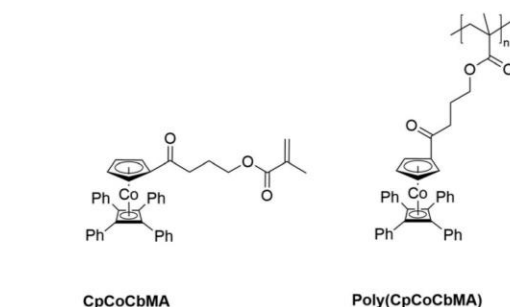


Fig. 1 The cobalt-containing methacrylate (CpCoCbMA, left) and the corresponding poly(CpCoCbMA) (right), which are investigated in this study.

dation and reducing reagents and their unprecedented structure formation as investigated by transmission electron microscopy (TEM).

## Results and discussion

### Monomer synthesis

The synthesis of the cobalt-containing monomer precursor ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-4-hydroxybutan-1-on)cobalt( $\eta^4$ -tetraphenylcyclobutadiene) **3** and its esterification with methacrylic acid are shown in Fig. 2. The ring-opening reaction of  $\gamma$ -butyrolactone **2** with sodium cyclopentadienylide (NaCp, **1**) followed by the reaction with  $\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3$  and cyclooctadiene (COD) for the preparation of mixed and stable CpCoCOD complexes was reported by Gleiter *et al.*<sup>44</sup> and Sigman *et al.*<sup>45</sup> Ragogna and co-workers further developed a route for the synthesis of the mixed cyclopentadienyl-cobalt-cyclobutadienyl (CpCoCb) complex **3** by using a multi-step reaction with the COD-cobalt complex as an intermediate.<sup>43</sup> Inspired by the synthesis of different mixed CpCoCb complexes by Anderson *et al.*,<sup>46</sup> we developed a more convenient single-step synthesis for derivative **3**, *i.e.* ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-4-hydroxybutan-1-on)cobalt( $\eta^4$ -

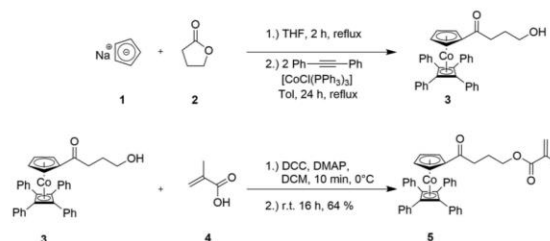


Fig. 2 One-pot synthesis of ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-4-hydroxybutan-1-on)cobalt( $\eta^4$ -tetraphenylcyclobutadiene) **3** (CpCoCb) by sequential addition of given reagents (top, see the ESI†). Steglich esterification of CpCoCb **3** with methacrylic acid **4** yielded the cobalt-methacrylate monomer **5** CpCoCbMA.



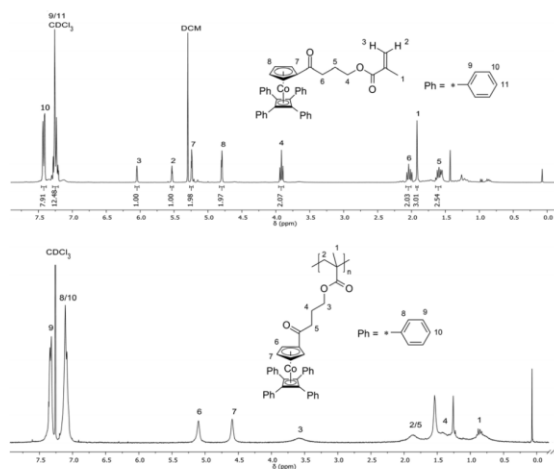


Fig. 3  $^1\text{H}$  NMR spectra and signal assignment of the cobalt-methacrylate monomer **5** (CpCoCbMA) (top) and of a corresponding poly(CpCoCbMA) obtained upon thermal polymerization of **5** (bottom).

tetraphenyl-cyclobutadiene), as given in Fig. 2 (top) and as described in detail in the ESI†

The cobalt-containing hydroxyl derivative **3** was used in a Steglich esterification protocol with methacrylic acid (see the ESI†) in order to obtain the novel cobalt-containing methacrylate **5** (CpCoCbMA) which has not been described in the literature yet. The structure of the obtained monomer **5** was supported by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Fig. 3),  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy (Fig. S1†), and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS).

#### Thermal and free radical polymerization of CpCoCbMA

Thermal polymerization of the new cobalt-containing methacrylate monomer **5** for the preparation of poly(CpCoCbMA) was performed under vacuum at  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . The obtained orange solid was soluble in common organic solvents, e.g. chloroform and THF. SEC measurements are given in Fig. S2†. As a result, remarkably high molar masses of up to  $192\text{ kg mol}^{-1}$  ( $M_n$ ) with a polydispersity value,  $D$ , of 3.99 were obtained for SEC measurements vs. polystyrene (PS) standards. Absolute molar masses were determined for samples obtained by free radical polymerisation using azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator as described in the ensuing section. An exemplary  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the polymer sample obtained by thermally induced polymerization of monomer **5** was directly compared to the corresponding  $^1\text{H}$  NMR spectrum of monomer **5** in Fig. 3 (bottom). The significant signal broadening and the absence of unsaturated methacrylate proton signals proved the presence of poly(CpCoCbMA).

Free radical polymerization and copolymerization of monomer **5** with methyl methacrylate were performed by initiation with AIBN in toluene at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h (see the ESI†). The poly(CpCoCbMA) homopolymers were poured into metha-

nol for precipitation and the resulting yellow powder was analysed by SEC measurements, NMR spectroscopy, and differential scanning calorimetry. While the NMR results indicate a similar molecular structure to that of poly(CpCoCbMA) which was obtained by thermal polymerization, only a rather low apparent molar mass, i.e.  $8900\text{ g mol}^{-1}$  ( $M_n$ ), was determined by using SEC vs. PS calibration for poly-(CpCoCbMA) (Fig. S3†). Absolute molar masses which were determined by SEC with multi-angle laser light scattering (SEC-MALLS) detection for these polymers will be described in the ensuing section. The novel poly(CpCoCbMA) was investigated with respect to its thermal properties by DSC (Fig. S4†). It can be concluded from Fig. S4† that only one glass transition temperature,  $T_g$ , was observed at  $T_g = 137\text{ }^\circ\text{C}$ , which is higher compared to that of similar cobalt-containing poly(acrylates) reported in the literature, which were obtained by RAFT polymerization ( $T_g = 85\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>43</sup> Additionally, radical copolymerization with methyl methacrylate (MMA) was performed as described in the ESI†. The results on SEC, DSC, and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy measurements are given in Fig. S5–S7,† respectively. Based on these results, it can be concluded that also the copolymerization of CpCoCbMA **5** with MMA was successful, as supported by a monomodal molecular weight distribution as well as the presence of a  $T_g$  value of  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , hence between the  $T_g$  of pure poly(CpCoCbMA) ( $137\text{ }^\circ\text{C}$ ) and pure PMMA obtained by free radical polymerization ( $105\text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>47</sup> Moreover, based on the corresponding  $^1\text{H}$  NMR spectrum (Fig. S7†), a PMMA content of 56 mol% and 44 mol% for poly(CpCoCbMA) could be determined proving the success of radical copolymerization of MMA and the cobalt-containing monomer CpCoCbMA **5**.

#### Atom transfer radical polymerization of CpCoCbMA and block copolymer formation

Atom transfer radical polymerization (ATRP) of CpCoCbMA **5** was carried out with 2-bromoisobutyric *tert*-butyl ester (tBBib) as an ATRP initiator and  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PMDETA})\text{Br}]$  as a catalyst in anisole at  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (see the ESI†). The synthesis is depicted in Fig. 4 (top). As a result, narrowly distributed molecular weight distributions can be obtained for poly-(CpCoCbMA) as determined by SEC measurements (Fig. S8†), thus proving the feasibility of the applied ATRP protocols. Exemplarily, an apparent molar mass of  $5800\text{ g mol}^{-1}$  was obtained by using SEC vs. PS standards.

Before the block copolymerization of MMA and CpCoCbMA **5** was investigated, we studied the absolute molar masses of poly(CpCoCbMA), which were obtained by free radical polymerization and ATRP. The results are compiled in Table 1 for direct comparison. It turned out that the absolute molar masses of poly(CpCoCbMA) significantly differ from the values obtained by SEC vs. PS standards. In other words, poly-(CpCoCbMA) chains feature considerably smaller hydrodynamic volumes compared to e.g. PS chains of identical contour length. This is maybe due to the fact that poly(CpCoCbMA) chains are rather weakly solvated in common solvents for SEC analysis like THF. This behaviour was also found for other

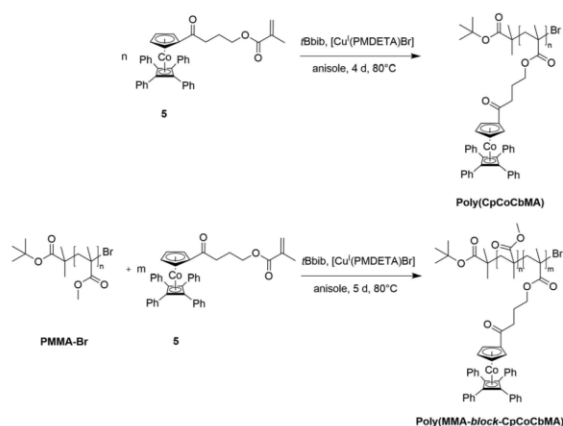


Fig. 4 Atom transfer radical polymerization (ATRP) of CpCoCbMA 5 (top) and block copolymerization starting with a PMMA-Br macro-initiator (bottom) for the preparation of PMMA-*block*-P(CpCoCbMA).

Table 1 Comparison of relative and absolute molar masses for poly(CpCoCbMA) as obtained by free radical polymerization and ATRP

	$M_n^a$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w^a$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w^b$ (g mol <sup>-1</sup> )	$D^a$
Poly(CpCoCbMA) <sup>c</sup>	8900	18 600	56 000	2.09
Poly(CpCoCbMA) <sup>d</sup>	4600	5800	12 800	1.26

<sup>a</sup> Molar masses and  $D$  determined by using SEC measurements with PS calibration. <sup>b</sup> Molar masses determined by using SEC-MALLS measurements. Refractive index increment was determined to  $dn/dc = 0.169$ . <sup>c</sup> Polymer obtained by free radical polymerization with AIBN as an initiator. <sup>d</sup> Polymer obtained by ATRP.

metallopolymers with sterically demanding pendant groups, e.g. polyvinylferrocene<sup>48</sup> or poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA).<sup>28</sup>

For the preparation of block copolymers, PMMA-Br macroinitiators were prepared *via* ATRP using 2-bromoisobutyric *tert*-butyl ester (tBBib) as the initiator and [Cu<sup>I</sup>(TMEDA)<sub>2</sub>Br] as the catalyst system in anisole at 88 °C (Fig. 4, bottom, for details refer to the ESI†). The PMMA-Br macroinitiators were precipitated in *n*-hexane, filtered and dried *in vacuo*. PMMA-Br was used for the initiation of monomer CpCoCbMA 5 in anisole in the presence of [Cu<sup>I</sup>(PMDETA)<sub>2</sub>Br] at 80 °C. After 5 d of reaction time, the corresponding polymers were again precipitated, filtered and dried *in vacuo*. Exemplary results on block copolymerization obtained by SEC measurements for the PMMA-Br macro-initiators and the final cobalt-containing block copolymers are given in Fig. 5 (PMMA-Br, and block 1) and Fig. S9† (block 2).

The compositions of the final PMMA-*b*-PCpCoCbMA block copolymers were determined by using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy (Fig. S10 and S11†). All results on the corresponding block copolymers are compiled in Table 2. A first evidence that these

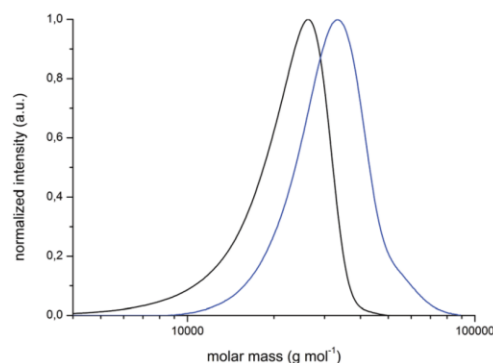


Fig. 5 Molecular weight distribution of poly(MMA-*block*-CpCoCbMA) in THF (blue curve) obtained by sequential ATRP of the PMMA-Br macro-initiator (black curve) with CpCoCbMA 5. The obtained values were calibrated against PS as standards.

Table 2 Molar masses obtained by SEC measurements vs. PS standards for ATRP block copolymerization of MMA and CpCoCbMA

	$M_n^a$ (g mol <sup>-1</sup> )	$M_w^a$ (g mol <sup>-1</sup> )	$D$	Comp. <sup>b</sup> (wt%)	$T_g$ (°C)
PMMA-Br 1	19 600	22 600	1.15	100/0	116 °C
PMMA-Br 2	9500	12 100	1.27	100/0	116 °C
Block 1	28 800	30 100	1.05	73/27	116 °C/134 °C
Block 2	13 000	15 000	1.15	57/43	116 °C/133 °C

<sup>a</sup> Molar masses determined by using SEC measurements vs. PS calibration. <sup>b</sup> Comp.: compositions were determined by using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy; values are given as wt% PMMA to wt% P(CpCoCbMA).

block copolymers are capable of microphase separation is due to the presence of two glass transition temperatures, *i.e.* 116 °C which can be assigned to the PMMA block segment and 134 °C which corresponds to poly(CpCoCbMA). The corresponding DSC differential-thermograms can be found in Fig. S12 and S13,† respectively.

In summary, ATRP is a feasible method for the preparation of poly(CpCoCbMA)-containing block copolymers with PMMA as the first block segment. Moreover, excellent control over block copolymer composition with low values on polydispersity ( $D$  between 1.05 and 1.15) was achieved. Before the stimuli-responsiveness of the cobalt-containing block copolymers is investigated, ceramization of the corresponding cobalt-containing homopolymers and their interesting electrochemistry will be addressed in the ensuing two sections.

### Thermal conversion of poly(CpCoCbMA) into cobalt-containing magnetic ceramics

As already mentioned in the Introduction, metallopolymers are excellent candidates for the preparation of advanced functional ceramics after thermal treatment. Therefore, the cobalt-containing homopolymers were investigated with respect to their thermal behaviour under different atmospheres, *i.e.*



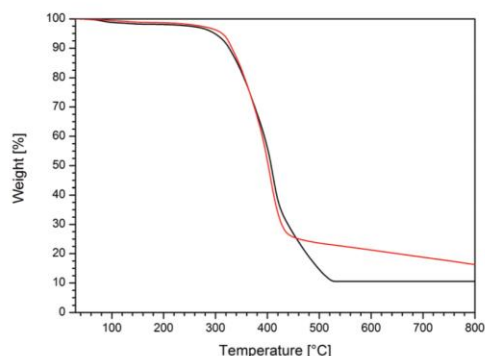


Fig. 6 TGA curves of poly(CpCoCbMA) performed with a heating rate of  $10\text{ K min}^{-1}$  starting from room temperature to  $800\text{ °C}$  under oxygen (black curve) and nitrogen (red curve) atmospheres.

nitrogen and oxygen, by using thermal gravimetric analysis (TGA). Exemplary diagrams for the thermal treatment of poly(CpCoCbMA) either under a nitrogen or oxygen atmosphere with a heating rate of  $10\text{ K min}^{-1}$  in the range from room temperature up to  $800\text{ °C}$  are shown in Fig. 6. A similar thermal behaviour of poly(CpCoCbMA) under both atmospheres can be concluded at moderate temperatures (*i.e.*, up to *ca.*  $430\text{ °C}$ ), with a significant weight loss starting at  $320\text{ °C}$ . However, the thermal treatment under an oxygen atmosphere revealed a more pronounced weight loss up to a temperature of  $520\text{ °C}$  (black curve, Fig. 6), as compared to the ceramization process performed under a nitrogen atmosphere (red curve, Fig. 6). Interestingly, the weight loss of poly(CpCoCbMA) occurred slower compared to the sample treated under an oxygen atmosphere. Moreover, the sample treated under a

nitrogen atmosphere was shown to further decompose on increasing the soaking time at  $800\text{ °C}$ . Thus, 30 additional minutes of annealing at  $800\text{ °C}$  resulted in an increase of the mass loss from 83.7 to 89.9 wt%. Noteworthy, the sample treated under a nitrogen atmosphere showed a magnetic response with a commercially available magnet, while this was not the case for the oxygen-treated sample of poly(CpCoCbMA) after heating to  $800\text{ °C}$ . As the magnetic sample was of special interest, the nitrogen-treated sample was additionally investigated by using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and SQUID (superconducting quantum interference device) magnetometry, which are described in the following section.

The X-ray diffraction (XRD) pattern of the sample obtained from poly(CpCoCbMA) heat-treated under a nitrogen atmosphere at  $800\text{ °C}$  is given in Fig. 7. The reflections can be assigned to three different phases comprising: 43.4% CoO, 46.8%  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and 9.9% Co. Only strong reflections are labelled in Fig. 7. The full profile is analysed using the Rietveld algorithm. The CoO structure shows a cubic structure with the  $Fm\bar{3}m$  space group<sup>49</sup> and a unit cell length of  $4.3\text{ Å}$ . Interestingly, the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  contribution could be matched by a cubic system in the  $Fd\bar{3}m$  space group with a unit cell length of  $8.1\text{ Å}$ . The elemental cobalt phase was assigned to a cubic system in the  $Fm\bar{3}m$  space group with a side length of  $3.5\text{ Å}$ . Compared to these findings, the same sample heat-treated under an oxygen atmosphere yielded pure  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as could be concluded from the XRD pattern (Fig. S14†).

In order to gain more insights into the composition of the magnetic material, Raman spectroscopy was performed additionally. The corresponding Raman spectrum of poly(CpCoCbMA) which was thermally treated at  $800\text{ °C}$  under a nitrogen atmosphere is given in Fig. 8 and indicates the presence of the spinel-type  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase. Considering the spinel

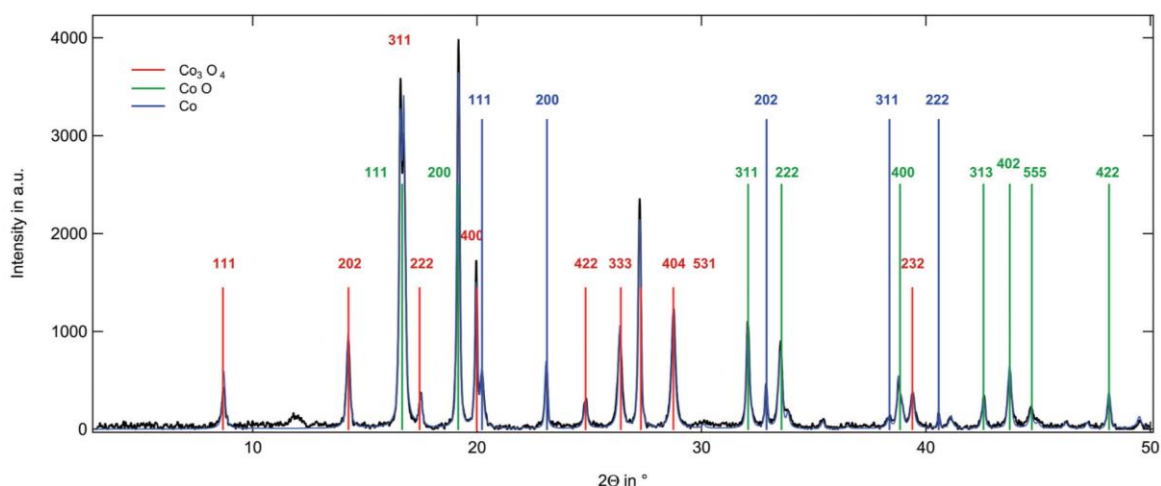


Fig. 7 XRD pattern on the magnetic material obtained by thermal treatment of poly(CpCoCbMA) samples under a nitrogen atmosphere at  $800\text{ °C}$  (see the text).

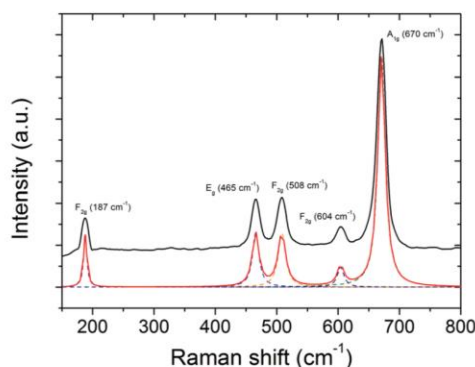


Fig. 8 Raman spectrum of the sample prepared upon pyrolysis of poly(CpCoCbMA) at 800 °C under a nitrogen atmosphere showing the five Raman-active optical-phonon modes of spinel-type  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (space group  $O_h^7$ ), five vibrational modes among the total of 16 zone-center optical-phonon modes are Raman active, and were assigned to the absorption bands at 187 ( $F_{2g}$ ), 465 ( $E_{2g}$ ), 508 ( $F_{2g}$ ), 604 ( $F_{2g}$ ) and 670 ( $A_{1g}$ )  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 8).<sup>50</sup> Interestingly,  $\text{Co(II)}$  oxide was not detected unambiguously by Raman spectroscopy despite its presence was demonstrated by XRD, as the three corresponding Raman active modes thereof (at 475, 600 and 680  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>51–53</sup> were weak in intensity and probably overlap with the absorption bands of the spinel-type  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Similar findings related to difficulties of detecting  $\text{CoO}$  by Raman spectroscopy in the presence of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  were repeatedly reported in the literature.<sup>51,54–57</sup> Furthermore, the sensitivity of  $\text{CoO}$  towards the laser beam (which might induce its conversion into  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) can be considered as an additional reason for the ambiguous detection thereof by Raman spectroscopy.<sup>54,55</sup>

These findings based on XRD and Raman spectroscopy results clearly revealed the feasibility of the herein investigated cobalt-containing metallopolymer as excellent preceramic polymer precursors for the synthesis of Co-containing magnetic ceramics. In order to investigate the magnetic properties, SQUID measurement on the material was carried out. The corresponding SQUID measurement is shown in Fig. S15.† As a conclusion on these data, the ceramic material indicates a ferromagnetic behaviour with an average remanence magnetisation of  $M_r = 722 \text{ emu g}^{-1}$ . The corresponding rather low coercivity field revealed a strength of  $H_c = 30 \text{ Oe}$  for the corresponding upper and the lower curve. This value is in agreement with experiments on cobalt films.<sup>58</sup> Due to instrumental limitations, a saturation magnetisation could not be determined. In summary, the herein followed convenient route paves the way for the preparation of novel polymer-derived magnetic ceramics. Moreover,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ -based materials are promising candidates as anode materials for lithium secondary batteries due to their high electrochemical capacity and excellent recharge rates.<sup>59</sup> Soft polymer templating will enable the preparation of tailored architectures, adjustable material

composition, and the application on doping protocols for the preparation of functional ceramics which is currently under investigation.

### Electrochemistry of poly(CpCoCbMA)

Besides the ability to form ceramics, another interesting property of metallopolymer is their fascinating redox-responsiveness due to the presence of metal centers capable of featuring several oxidation levels. While the redox chemistry of ferrocene- and cobaltocene-containing polymers has been studied leading to a plethora of fascinating applications,<sup>60–64</sup> reports on the redox properties of neutral CpCoCb-containing polymers have not been reported yet. Studies on the electrochemistry of single CpCoCb complexes showed that these compounds were capable of both reduction and oxidation.<sup>65,66</sup> For the CpCoCb without substituents at the cyclopentadienyl rings, a reversible oxidation at +0.91 V to the corresponding monocation, followed by an irreversible oxidation at +1.55 was reported by Koelle.<sup>66</sup> Brotin and co-workers reported that this complex can be reduced at  $-2.24 \text{ V}$  yielding an anion with the charge mainly localised on the cyclobutadienyl ligand.<sup>65</sup> This unprecedented possibility to switch neutral CpCoCb complexes in two ways by electrochemistry encouraged us to further study our novel cobalt polymers. Therefore, cyclic voltammetry (CV) studies of poly(CpCoCbMA) in dichloromethane were carried out. CV curves showed a partially reversible oxidation at +1.24 V (Fig. 9, bottom) with a ratio of the peak currents  $i_p^{\text{red}}/i_p^{\text{ox}} = 0.4$ . The reduced reversibility after 10 CV cycles can be attributed to the low solubility of the positively charged polymer in dichloromethane leading to a precipitation of the oxidized polymer. In fact, we could observe a reversible oxidation for the monomer in dichloromethane at +1.05 V (Fig. 9, top), indicating an electrochemical reversibility of the CpCoCb/CpCoCb<sup>+</sup> redox couple in poly(CpCoCbMA). The shift of this redox couple towards higher oxidation potentials of CpCoCbMA compared to the unsubstituted CpCoCb (Fig. S16†) can be attributed to the electron withdrawing nature of the butanoyl substituent on the cyclopentadienyl ligand. Due to the presence of signals during CV measurements of the CpCoCb complex for reductive potentials in dichloromethane, we studied the response towards reduction for poly(CpCoCbMA) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fig. S16,† bottom). A small peak at  $-1.45 \text{ V}$  indicated that the reduction of the polymer to the anionic species is possible. For unsubstituted CpCoCb, we found a reversible reduction at  $-0.90 \text{ V}$  (Fig. S16†). In contrast to the CpCoCb/CpCoCb<sup>+</sup> redox couple, no influence of the substituent on the Cp ligand on the potential of the CpCoCb<sup>−</sup>/CpCoCb redox couple could be observed, which is attributed to the localisation of the negative charge on the cyclobutadienyl ligand.<sup>65</sup>

### Structure formation of cobalt-containing block copolymers after reaction with redox-reagents in solution

To show the redox-responsive character of the novel cobalt-containing block copolymers, samples of PMMA-*b*-PCpCoCbMA (block 1) were dissolved in a small amount of  $\text{CHCl}_3$  and



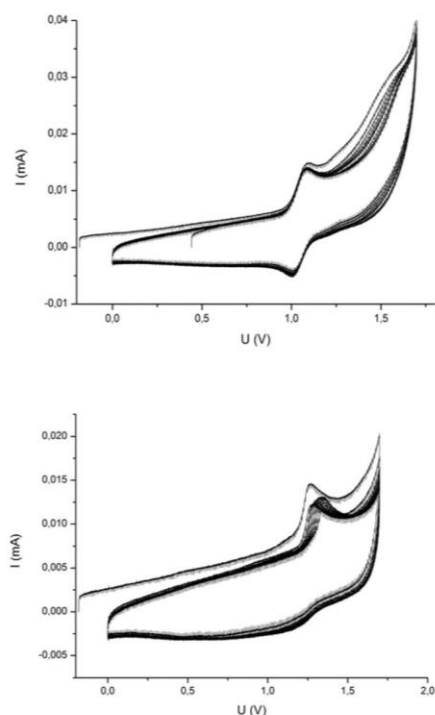


Fig. 9 Repeated cyclic voltammetry curves (10 cycles) of the CpCoCbMA monomer (top) and poly(CpCoCbMA) (bottom) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with TBAHFP (0.1 M) as an electrolyte. Scan rate was  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

treated with either a reducing or an oxidation reagent (see the ESI†). Inspired by the results on redox waves and potentials obtained by the CV measurements as described above,  $\text{NOBF}_4$  was used as an oxidation reagent and decamethylcobaltocene ( $\text{Cp}_2^*\text{Co}$ ) as a reducing agent for redox-controlled micellation of the cobalt-containing block copolymers. As a first hint that chemical reactions took place, the block copolymer solution changed in colour after treatment with a reducing or oxidation reagent, respectively. To gain insights into the formation of micellar aggregates, TEM images of the micellar solutions were recorded. For this purpose, the samples were drop-cast on a carbon-coated copper grid followed by drying under ambient conditions or argon flow prior to the TEM measurements. The corresponding results on TEM measurements are given in Fig. 10. Due to the presence of metallopolymers featuring sufficient electron contrast, there was no need for staining of the samples. In the case of treating the block copolymer solution in  $\text{CHCl}_3$  with  $\text{Cp}_2^*\text{Co}$ , worm-like micellar structures were observed. Spherical and cylindrical micelles revealed diameters of approximately 20–30 nm as determined by TEM (Fig. 10, top). Noteworthy, treatment of the cobalt-containing block copolymers with  $\text{NOBF}_4$  in order to oxidize the cobalt-containing segment yielded spherical micellar structures (with <10 nm of average diameter) as shown by TEM measurements (Fig. 10, bottom). Compared to these findings, for block copolymer

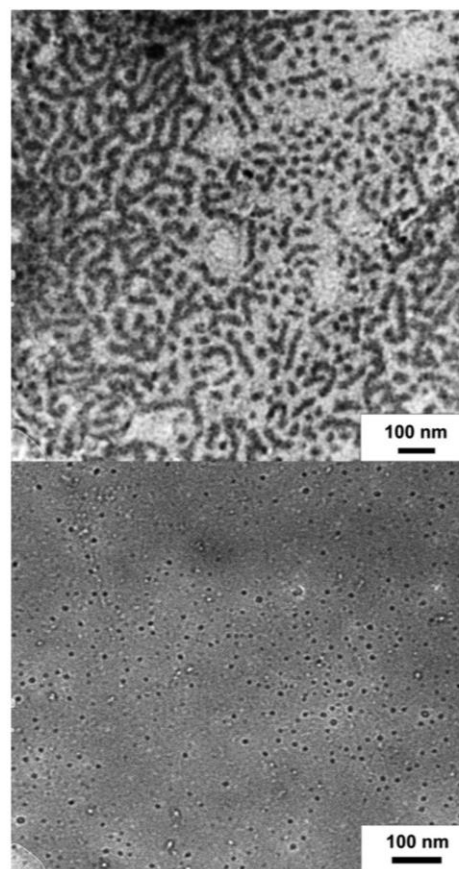


Fig. 10 TEM images of PMMA-block-PCpCoCbMA micelles formed in chloroform after treatment with decamethylcobaltocene ( $\text{Cp}_2^*\text{Co}$ ) (top) or treatment with  $\text{NOBF}_4$  (bottom). The micelles were deposited on a carbon-coated copper grid followed by drying at ambient temperature. Scale bars correspond to 100 nm.

solutions without the presence of reducing or oxidation reagents, no structure formation could be observed during TEM measurements which point towards well diluted block copolymers in  $\text{CHCl}_3$ . Due to the unpredictable influence of the significant amount of salts present after reduction/oxidation reactions, we did not check for reversible micelle formation.

From the TEM images it can be concluded that worm-like micelles (reduction) or remarkably uniform spherical micelles were obtained similar to previously reported ferrocene-containing block copolymers.<sup>67–70</sup> It is worth mentioning that the herein investigated novel cobalt-containing block copolymers comprise a feasible platform for switching the same metallopolymer by two different chemical pathways by redox chemistry. This fascinating behavior of these cobalt-containing block copolymers is due to their capability of switching the cobalt moiety either by a reductive route or oxidative route.

## Conclusions

In the current study, an efficient way for the preparation of a cobalt-containing methacrylate, *i.e.* CpCoCbMA, has been presented. The successful thermal, free radical and copolymerization (with MMA), and atom transfer radical polymerization (ATRP) has been proved by SEC, SEC-MALLS, NMR spectroscopy, and DSC measurements. The corresponding cobalt-containing homopolymers could be thermally treated under a nitrogen atmosphere to yield magnetic cobalt oxide as evidenced by XRD, Raman spectroscopy, and SQUID measurements. Efficient ATRP protocols for the preparation of poly (CpCoCbMA)-containing block copolymers with PMMA as a block partner were presented. It has been shown by cyclic voltammetry (CV) that the corresponding metallopolymers underwent reversible reduction and oxidation reactions. Finally, the redox-responsiveness of the diblock copolymers was evidenced by treatment with chemical reducing and oxidation reagents leading to interesting structure formation as observed by TEM measurements. The investigated cobalt-containing block copolymers can therefore be used as multi-redox-responsive materials. Our findings will pave the way to an addressable and highly functional platform with unprecedented and potential applications for selective release, nanolithography and for the formation of magnetic devices based on soft polymer templates.

## Author contribution

MG, CR, and JE conceived the idea, CR and VP synthesized the polymers and performed measurements on polymer analytics, VR and JE investigated the electrochemistry, CR, DSch and DSt investigated micellation by TEM, SV was responsible for ceramization and TGA, FR and EI investigated the cobalt oxides by Raman spectroscopy, HD and BS were responsible for SQUID and XRD analysis and interpretation. The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

## Acknowledgements

The authors owe Prof. Alan Hatton from the Massachusetts Institute of Technology a debt of gratitude for kind discussion and help on the cyclic voltammetry results. The authors thank Jean-Christoph Jaud (group of Prof. W. Donner) from the Materials Science Department Darmstadt for performing the XRD measurement. The authors cordially thank Prof. M. Biesalski and his group (Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt) for analytical support. M. G. acknowledges the "Fonds der Chemischen Industrie" and the Max-Buchner Foundation (Dechema). J. E. would like to thank the German Academic Exchange Service (DAAD) for a Postdoctoral fellowship.

## Notes and references

- 1 A. S. Abd-El-Aziz and I. Manners, *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*, Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 1997.
- 2 D. Wöhrle and A. D. Pomogailo, *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
- 3 C. E. Carraher, A. S. Abd-El-Aziz, C. Pittman, J. Sheats and M. Zeldin, *A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*, Wiley, New York, 2003.
- 4 I. Manners, *Synthetic Metal-Containing Polymers*, VCH, Weinheim, Germany, 2004.
- 5 G. R. Whittell and I. Manners, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 3439–3468.
- 6 G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert and I. Manners, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 176–188.
- 7 R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester and D. Crespy, *ACS Nano*, 2012, **6**, 9042–9049.
- 8 A. S. Abd-El-Aziz and E. A. Strohm, *Polymer*, 2012, **53**, 4879–4921.
- 9 J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Organometallics*, 2013, **32**, 5873–5878.
- 10 M. Gallei, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 699–704.
- 11 A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor and N. Etkin, *Macromol. Rapid Commun.*, 2014, **35**, 513–559.
- 12 J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei and A. Brunsen, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 1591–1601.
- 13 A. D. Russell, R. A. Musgrave, L. K. Stoll, P. Choi, H. Qiu and I. Manners, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **784**, 24–30.
- 14 C. U. Pittman, J. C. Lai and D. P. Vanderpool, *Macromolecules*, 1970, **3**, 105.
- 15 C. U. Pittman and A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1977, **15**, 1677.
- 16 C. U. Pittman and A. Hirao, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1978, **16**, 1197.
- 17 C. U. Pittman and C. C. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979, **17**, 271.
- 18 M. Gallei, B. V. K. J. Schmidt, R. Klein and M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.*, 2009, **30**, 1463–1469.
- 19 M. Gallei, S. Tockner, R. Klein and M. Rehahn, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, **31**, 889–896.
- 20 D. A. Foucher, B.-Z. Tang and I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6246–6248.
- 21 I. Manners, *Can. J. Chem.*, 1998, **76**, 371–381.
- 22 V. Bellas and M. Rehahn, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 5082–5104.
- 23 C. G. Hardy, L. Ren, T. C. Tamboue and C. Tang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 1409–1420.
- 24 C. G. Hardy, L. Ren, J. Zhang and C. Tang, *Israel J. Chem.*, 2012, **52**, 230.
- 25 C. G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren and C. Tang, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 1742–1796.



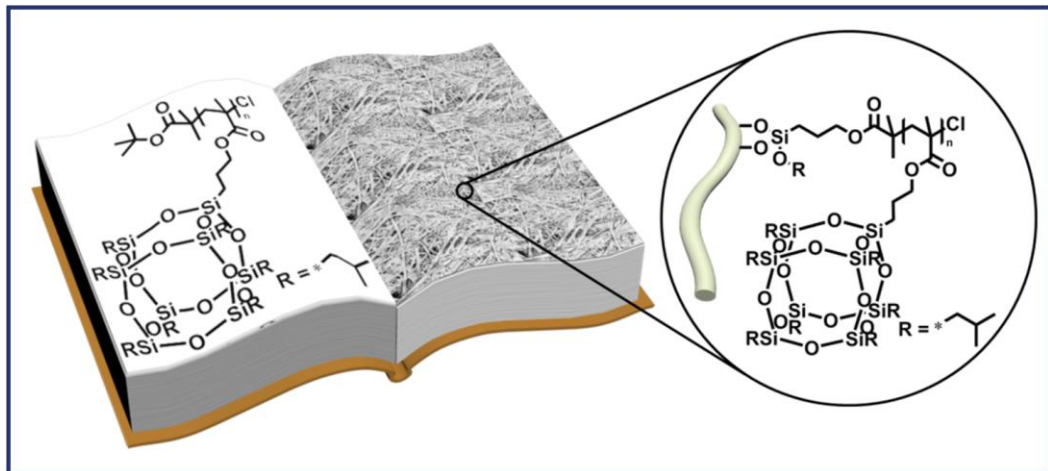
- 26 K. Temple, K. Kulbaba, K. N. Power-Billard, I. Manners, K. A. Leach, T. Xu, T. P. Russell and C. J. Hawker, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 297–300.
- 27 K. R. Thomas, A. Ionescu, J. Gwyther, I. Manners, C. H. W. Barnes, U. Steiner and E. Sivaniah, *J. Appl. Phys.*, 2011, **109**, 073904.
- 28 M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2012, **45**, 8970–8981.
- 29 D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu and M. Gallei, *Langmuir*, 2014, **30**, 1204–1209.
- 30 J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stühn and M. Gallei, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 597–603.
- 31 S. Kaur, M. Gallei and E. Ionescu, *Adv. Polym. Sci.*, 2015, **267**, 143–185.
- 32 I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- 33 M. Lazzari, G. Liu and S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- 34 N. A. Lynd, A. J. Meuler and M. A. Hillmyer, *Prog. Polym. Sci.*, 2008, **33**, 875–893.
- 35 H.-C. Kim, S.-M. Park and W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 146–177.
- 36 D. Klinger, M. J. Robb, J. M. Spruell, N. A. Lynd, C. J. Hawker and L. A. Connal, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 5038–5042.
- 37 R. C. Hayward and D. J. Pochan, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3577–3584.
- 38 F. H. Schacher, P. A. Rupar and I. Manners, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 7898–7921.
- 39 J. Zhou, G. R. Whittell and I. Manners, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3529–3543.
- 40 C. G. Hardy, L. Ren, S. Ma and C. Tang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4373–4375.
- 41 J. Zhang, J. Yan, P. Pageni, Y. Yan, A. Wirth, Y. P. Chen, Y. Qiao, Q. Wang, A. W. Decho and C. Tang, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 11914.
- 42 P. Chadha and P. J. Ragogna, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5301–5303.
- 43 M. Hadadpour, Y. Liu, P. Chadha and P. J. Ragogna, *Macromolecules*, 2014, **47**, 6207–6217.
- 44 R. Gleiter and G. Pflästerer, *Organometallics*, 1993, **12**, 1886–1889.
- 45 M. S. Sigman, A. W. Fatland and B. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120.
- 46 C. E. Anderson, L. E. Overman, C. J. Richards, M. P. Watson and N. White, *Org. Synth.*, 2007, **84**, 139–147.
- 47 A. Faldi, M. Tirrell, T. P. Lodge and E. v. Meerwall, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4184–4192.
- 48 M. Gallei, R. Klein and M. Rehahn, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1844–1854.
- 49 R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, New York, 2nd edn, 1963.
- 50 V. G. Hadjiev, M. N. Iliev and I. V. Vergilov, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1988, **21**, L199–L201.
- 51 D. Gallant, M. Pezolet and S. Simard, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6871–6880.
- 52 C. K. Xu, Y. K. Liu, G. D. Xu and G. H. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **366**, 567–571.
- 53 C. A. Melendres and S. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**, 2239–2243.
- 54 H. C. Choi, Y. M. Jung, I. Noda and S. B. Kim, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 5806–5811.
- 55 J. Llorca, P. R. de la Piscina, J. A. Dalmon and N. Homs, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 3573–3578.
- 56 C. W. Tang, C. B. Wang and S. H. Chien, *Thermochim. Acta*, 2008, **473**, 68–73.
- 57 J. S. Gwag and Y. Sohn, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2012, **33**, 505–510.
- 58 H. Luo, D. Wang, J. He and Y. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 1919–1922.
- 59 P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J.-M. Tarascon, *Nature*, 2000, **407**, 496–499.
- 60 Y. Ma, W.-F. Dong, M. A. Hempenius, H. Möhwald and G. J. Vancso, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 724–729.
- 61 X. Feng, H. Wu, X. Sui, M. A. Hempenius and G. Julius Vancso, *Eur. Polym. J.*, 2015, **72**, 535–542.
- 62 L. Ren, C. G. Hardy, S. Tang, D. B. Doxie, N. Hamidi and C. Tang, *Macromolecules*, 2010, **43**, 9304–9310.
- 63 K. Zhang, X. Feng, X. Sui, M. A. Hempenius and G. J. Vancso, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 2014, **53**, 13789–13793.
- 64 R. H. Staff, M. Gallei, K. Landfester and D. Crespy, *Macromolecules*, 2014, **47**, 4876–4883.
- 65 T. Brotin, L. Pospíšil, J. Fiedler, B. T. King and J. Michl, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 10062–10070.
- 66 U. Koelle, *Inorg. Chim. Acta*, 1981, **47**, 13–18.
- 67 N. McGrath, F. H. Schacher, H. Qiu, S. Mann, M. A. Winnik and I. Manners, *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 1923–1929.
- 68 Z. M. Hudson, C. E. Boott, M. E. Robinson, P. A. Rupar, M. A. Winnik and I. Manners, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 893–898.
- 69 C. Tonhauser, M. Mazurowski, M. Rehahn, M. Gallei and H. Frey, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3409–3418.
- 70 J. Morsbach, A. Natalello, J. Elbert, S. Winzen, A. Kroeger, H. Frey and M. Gallei, *Organometallics*, 2013, **32**, 6033–6039.

---

#### **4.5. POSS-haltige Polymethacrylate auf Cellulose-basierten Substraten: Immobilisierung und Keramikausbildung**

Die Synthese und Selbstanordnung von bspw. Kugeln, Fasern, Nanoröhren oder Nanostäben zur Herstellung poröser, geordneter Materialien, wie Membranen oder inversen Opalen, finden in der Wissenschaft eine immer größer werdende Bedeutung, aufgrund ihrer potentiellen Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse, Separation, Sensorik und Medizin.<sup>[5, 427-429]</sup> Darüber hinaus gibt es Ansätze, modifizierte Substrate als Template für funktionale Materialien zu nutzen und dabei die Struktur und Größe nach Entfernung des Templates zu kontrollieren. Hierbei spielen auch siliziumhaltige Polymere, z.B. Polysiloxane oder Polysilsesquioxane eine tragende Rolle, um als Präkursoren für (poröse) Hochleistungskeramiken zu dienen.

Die Substratfunktionalisierung mit einem siliziumhaltigen Polymer zur Generierung poröser Keramiken wird im folgenden Abschnitt vorgestellt. Als Ausgangssubstrat wurden hierfür kommerziell erhältliche Filterpapiere ausgewählt, welche mit einem silsesquioxanbasierten Polymethacrylat funktionalisiert werden sollten. Die Modifikation der Cellulose-basierten Substrate konnte durch eine oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (SI-ATRP) von (3-Methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxan (MAPOSS) realisiert werden. Die erhaltenen Materialien wurden anschließend mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) und Kontaktwinkelmessungen charakterisiert. Nach thermischer Behandlung bis 600 °C unter verschiedenen Atmosphären (Stickstoff und Luft) wurden karbonisierte Materialien erhalten. Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass die Struktur der Template weitestgehend beibehalten werden konnte. Sphärische Siliziumcarbid-Domänen auf der Oberfläche der karbonisierten Fasern konnten zudem nach Keramisierung der Substrate bei 1600 °C unter Stickstoffatmosphäre beobachtet werden. Die pyrolysierten Materialien wurden hierfür mittels REM, energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), IR- und Raman-Spektroskopie bezüglich ihrer Struktur und chemischen Zusammensetzung hinreichend charakterisiert. Die Kombination biobasierter Papiersubstrate und präkeramischer Polymere stellen zusammenfassend eine potentielle Plattform dar, um als Template für poröse Keramiken oder karbonisierte Materialien mit keramischen Nanostrukturen mit möglichen Energiespeicheranwendungen dienen zu können.



**Abbildung 34:** *Table of Content* Grafik zu "POSS-haltige Polymethacrylate auf Cellulose-basierten Substraten: Immobilisierung und Keramikausbildung". Mit Genehmigung von Referenz [430] übernommen.<sup>[430]</sup> Copyright © 2018, MDPI.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in COATINGS veröffentlicht:

C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei, „POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation”, *Coatings*, **2018**, 8, 446 (Special Issue: *Surface Modification of Cellulose Fibres*).

Das *Supplementary Material* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.3390/coatings8120446) verfügbar.

Publiziert vom MDPI (Multidisciplinary Digital Publishing Institute) unter der Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) Licence.

# POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation

Christian Rüttiger <sup>1</sup>, Steffen Vowinkel <sup>1</sup>, Nicole Herzog <sup>1</sup>, Kathrin Hofmann <sup>2</sup>, Emanuel Ionescu <sup>3</sup> and Markus Gallei <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Ernst-Berl Institute of Technical and Macromolecular Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 4, 64287 Darmstadt, Germany; c.ruettiger@mc.tu-darmstadt.de (C.R.); s.vowinkel@mc.tu-darmstadt.de (S.V.); herzog@smartmem.tu-darmstadt.de (N.H.)

<sup>2</sup> Eduard-Zintl Institute of Inorganic and Physical Chemistry, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 12, 64287 Darmstadt, Germany; hofmann@ac.chemie.tu-darmstadt.de

<sup>3</sup> Materials Science Department, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 2, 64287 Darmstadt, Germany; ionescu@materials.tu-darmstadt.de

\* Correspondence: m.gallei@mc.tu-darmstadt.de

Received: 31 October 2018; Accepted: 4 December 2018; Published: 6 December 2018

**Abstract:** The combination of cellulose-based materials and functional polymers is a promising approach for the preparation of porous, biotemplated ceramic materials. Within this study, cellulose substrates were functionalized with a surface-attached initiator followed by polymerization of (3-methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxane (MAPOSS) by means of surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP). Successful functionalization was proven by infrared (IR) spectroscopy as well as by contact angle (CA) measurements. Thermal analysis of the polymer-modified cellulose substrates in different atmospheres (nitrogen and air) up to 600 °C led to porous carbon materials featuring the pristine fibre-like structure of the cellulose material as shown by scanning electron microscopy (SEM). Interestingly, spherical, silicon-containing domains were present at the surface of the cellulose-templated carbon fibres after further ceramisation at 1600 °C, as investigated by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) measurements.

**Keywords:** immobilized polymers; controlled polymerizations; ceramic precursors; cellulose; ATRP

## 1. Introduction

The preparation of hierarchically ordered and multifunctional materials is an important concept in nature, which has attracted enormous attention of scientists over the last decades [1,2]. Especially current efforts in the fields of nanotechnology for mimicking and developing nanoscaled structured materials in artificial manners are of growing interest. The fabrication of hierarchically structured porous materials by synthesis and assembly of e.g., spheres, nanowires, nanorods, nanotubes, fibres for the preparation of smart membranes, or inverse opals with adjustable 3-dimensional structures has gained considerable attention due to the tremendous potential for various applications. Such porous materials and combinations thereof are highly promising candidates in fields of catalysis, separation, sensors, optics, and biomedicine [3–9]. As a feasible preparation route, different templating strategies have been applied for controlling shape and size of the final materials after removal of the template structure [10–18]. Current approaches are moving forward to establishing novel preparative strategies to produce for instance tailor-made silicon-based polymers [19] as suitable precursors for advanced ceramics [20]. Within this context, studies comprising the molecular



polymer architecture and interaction with filler or template materials are of crucial importance [21,22]. Consequently, there is a strong demand for developing designed preceramic polymers featuring tailored polymer architectures. Within this field, polysiloxanes and polysilsesquioxanes have been proven to have excellent chemical and physical properties and therefore have been extensively used as ceramic precursors for the synthesis of silicon oxycarbide (SiOC) ceramic materials via pyrolysis in inert or reactive atmosphere [16,23,24]. On the other hand, organic cellulose-based substrates feature an adjustable morphology for tailoring the porosity. Therefore, the use of functional papers in the advanced technological fields of printed electronics, capacitors, and sensors are steadily growing [25–29]. Thus, functional papers that provide a direct and technologically straight-forward control over the wettability and functionality through polymer modification are desirable as platforms for microfluidics or sensing applications [30,31]. Paper-derived ceramics were used for the preparation of biotemplated functional and hierarchically ordered materials, which are technologically relevant as micro filters or catalyst platforms [32]. Typically, cellulose-based templates were chemically infiltrated with gases or fluids followed by thermal treatment at temperatures of approximately 850 to 900 °C. For instance, ceramic materials based on SiC [33], SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [34], TiC [35], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [36], or TiO<sub>2</sub> have been prepared. Especially the Greil group reported many interesting examples for the preparation of paper-derived ceramic materials in the last two decades and the authors pointed out that the morphology and porosity of the final hybrid materials can be tailored by the organic precursor architectures [37–43]. The presented technologies rely on the infiltration of the porous cellulose-based substrates, however, some recent advances show that functionalization by means of controlled radical polymerizations and the use of well-defined polymers can be advantageous with respect to the efficiency of polymer grafting and for maintaining the organic-templated morphology [29,44–48].

Various substrates have been functionalized by using the so-called “grafting-from” methodology leading to considerably higher polymer grafting densities at the substrate compared to the “grafting-onto” process due to sterical hindrance in the latter case [49,50]. Controlled polymerization routes lead to precisely defined polymers in regard to their constitution, chain length, and molar masses. Common strategies include atom transfer radical polymerization (ATRP), nitroxide-mediated polymerization (NMP), and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization [51–53]. To the best of our knowledge, the preparation of well-defined preceramic polysilsesquioxanes [54] grafted from the surface of biotemplate cellulose-substrates by means of controlled polymerization has not been investigated yet.

In the present study, the ATRP of (3-methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxane (MAPOSS) for the immobilization of the corresponding poly(MAPOSS) on cellulose-based substrates is reported. The functionalization with ATRP-initiator and PMAPOSS has been studied by contact angle measurements, while polymer chains obtained by the addition of free ATRP-initiator were characterized with respect to molar masses and constitution by size-exclusion chromatography. The conversion of the hybrid functional cellulose materials into a C/SiC-based ceramic material is investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The final carbon/ceramic hybrids are investigated by scanning electron microscopy (SEM) in combination with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy revealing preservation of the pristine cellulose fibres in form of carbon fibres featuring spherical particles of SiC at the fibre surface.

## 2. Experimental Section

### 2.1. Materials

All solvents and reagents were purchased from Alfa Aesar (Haverhill, MA, USA), Sigma-Aldrich (St. Louis, MA, USA), Fisher Scientific (Hampton, NH, USA), and ABCR (Karlsruhe, Germany), and used as received unless otherwise stated. Deuterated solvents were purchased from Sigma-Aldrich. (3-Methacryloxypropyl) heptaisobutyl-T8-silsesquioxane (*i*BuPOSSMA) (99%) was purchased from Hybrid Plastics (Hattiesburg, MS, USA) and used after recrystallization from methanol. Cu(I)Cl was washed five times with glacial acetic acid and ethanol. *N,N,N',N',N''*-Pentamethyl-

diethylenetriamine (PMDETA), anisole, 2-bromo-iso-butyric *tert*-butylester (*t*Bbib) were degassed and stored under argon atmosphere or in a glovebox. Toluene was distilled from sodium/benzophenone. The copper complexes were freshly prepared in anisole and treated in the glovebox. The ATRP initiator 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane was synthesized in modification as described elsewhere [55]. Commercially available filter discs (grade 3 hw, Munktell, Ahlstrom, Stockholm, Sweden) were used as paper substrates featuring diameters of 90 mm and a density of 65 g·m<sup>-2</sup>. The paper discs are composed of bleached alpha cellulose consisting of pine and spruce fibres featuring a porosity of 8 to 12 µm. All syntheses steps were conducted in nitrogen or argon atmosphere using Schlenk techniques or a glovebox.

## 2.2. Methods

Standard size-exclusion chromatography (SEC) was performed with a system composed of a 1260 IsoPump–G1310B (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), a 1260 VW detector–G1314F—at 254 nm (Agilent Technologies) and a 1260 RI-detector–G1362A—at 30 °C (Agilent Technologies), THF as the mobile phase (flow rate 1 mL·min<sup>-1</sup>) on a SDV column set from PSS (Polymer Standard Service (PSS), Mainz, Germany) (SDV 10<sup>3</sup>, SDV 10<sup>5</sup>, SDV 10<sup>6</sup>). Calibration was carried out using PS standards (from PSS). SEC-MALLS (Multi-Angle Laser Light Scattering) was performed using a light scattering detector SLD7000-BI-MwA at 633 nm (Brookhaven Instruments, Holtsville, NY, USA). For data acquisition and evaluation of the measurements, PSS WinGPC® UniChrom 8.2 was used. Thermogravimetric analysis (TGA) was measured using a Mettler Toledo TGA-2 using a heating rate of 10 K·min<sup>-1</sup> under air or nitrogen. Thermal treatment of the PMAPOSS-containing cellulose substrates and PMAPOSS homopolymers were performed in an Astro graphite furnace (Thermal Technology Inc., Santa Rosa, CA, USA) under nitrogen atmosphere. The sample was heated up to 1600 °C with the rate of 10 K·min<sup>-1</sup>, and hold at 1600 °C for 10 min. Finally, the samples were cooled to room temperature with the rate of 10 K·min<sup>-1</sup>. The static contact angle (CA) was measured using the sessile-drop method with a Contact Angle System DataPhysics OCA 15 EC (Filderstadt, Germany) using 2 µL droplets of deionized water. The measurements were conducted in a controlled climatic chamber at  $T = 23 \pm 2$  °C and at a relative humidity of 40%. CAs were determined geometrically using the SCA20 software by aligning a tangent from the surficial contact point along the droplets surface in the droplet profile. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements were performed on a FEI/Philips XL30 FEG (Philips, Amsterdam, The Netherlands) at an operating voltage of 5–30 kV. The SEM samples were coated with approx. 4 nm Cr or 8 nm Au using a Quorum Q300T D Sputter Coater (Lewes, UK). Powder X-ray diffraction measurements were performed on a STADIP (Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Germany). All measurements were carried out on flat sample holders in transmission geometry ( $20^\circ$ – $90^\circ/2\theta$ ,  $\lambda = 1.54060$  Å, Ge[111]-monochromator) and a Mythen1K (Dectris, Baden, Switzerland) detector. Micro Raman spectra were recorded with a Horiba HR800 micro Raman spectrometer (Horiba JobinYvon, Bensheim, Germany) equipped with an Ar laser (514.5 nm). The measurements were performed by using a grating of 600 g·mm<sup>-1</sup> and a confocal microscope (magnification 100× NA 0.5) with a 100 µm aperture, giving a resolution of 2 to 4 µm. The laser power (20 mW) was attenuated by using neutral density filters to avoid heat-induced sample damage; thus the power on the sample was in the range of 0.2 mW. Infrared (IR) spectroscopy was performed on a spectrum One instrument (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA) in attenuated total reflection (ATR) mode. IR spectra were recorded in a range from 4000 to 650 cm<sup>-1</sup>. The measured spectra were automatically background- and baseline-corrected.

## 2.3. Paper Functionalization with ATRP Initiator

The filter discs were placed in a Schlenk tube, dried in vacuum and in an atmosphere of argon dry toluene (30 mL) and 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane (1 g; 2.92 mmol) were added. After stirring at 60 °C for 24 h, the papers were extracted with THF, MeOH, and water to remove the physisorbed initiator and dried in vacuum.



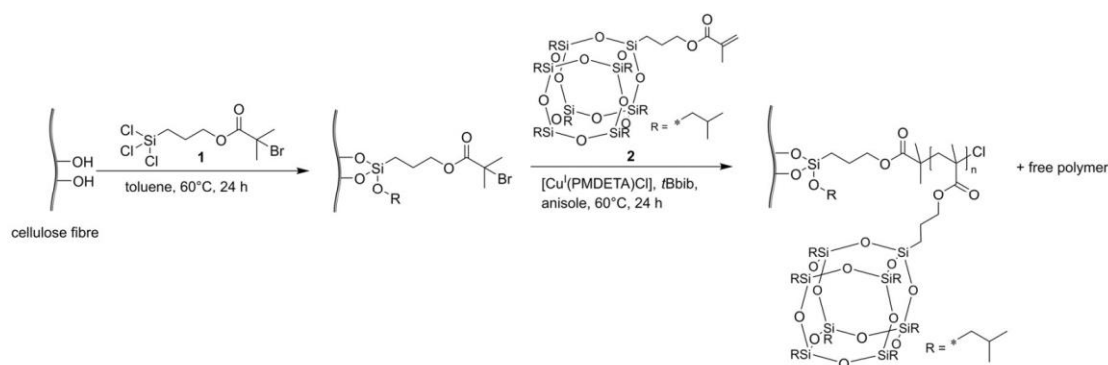
#### 2.4. Surface-Initiated Polymerization of MAPOSS from Cellulose Substrate

The functionalized paper discs were placed in a Schlenk tube, dried in vacuum, and refilled with argon. After the addition of anisole (15 mL), MAPOSS (2000 mg, 2.12 mmol), and 2-bromo-*iso*-butyric *tert*-butylester (tBbib) (7.5  $\mu$ L, 0.04 mmol), the solution was heated to 60 °C. The polymerization was initiated by adding a solution of [Cu<sup>I</sup>(PMDETA)Cl] (0.2 M, 0.2 mL, 0.04 mmol in anisole). The polymerization solution was precipitated in MeOH after 48 h and the papers were washed several times with THF and MeOH, followed by drying in vacuo. The precipitated polymer was collected by filtration, dried under reduced pressure, and characterized by SEC. SEC (vs. PS):  $M_n$ : 4900 g/mol,  $M_w$ : 5500 g/mol,  $D$ : 1.12.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Functionalization of Cellulose-Based Substrates with PMAPOSS

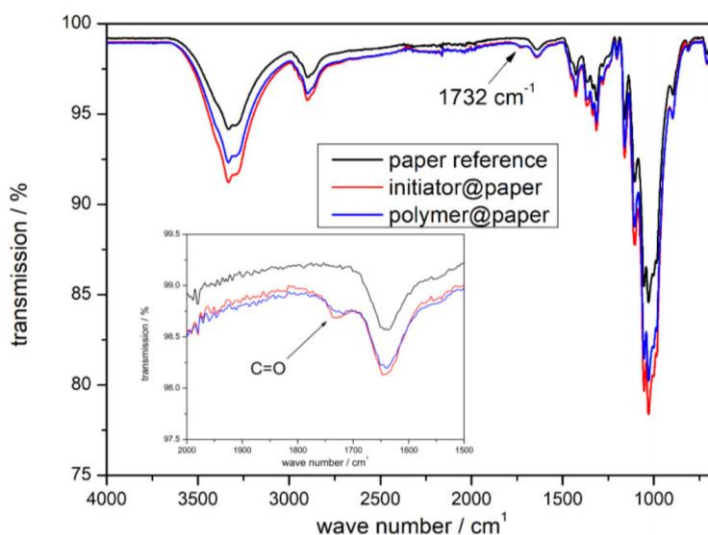
For surface-initiated ATRP (SI-ATRP) of (3-methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxane (MAPOSS) **2** from the surface of cellulose-based substrates, the cellulose substrates were functionalized with 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane **1** as ATRP-initiator as given in Scheme 1 (cf. the Experimental Section).



**Scheme 1.** Surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) of (3-methacryloxypropyl)heptaisobutyl-T8-silsesquioxane (MAPOSS) **2** from the surface of a cellulose-based substrate after functionalization with the ATRP-initiator **1**.

After thorough rinsing with methanol (MeOH), water and tetrahydrofuran (THF), the initiator-decorated cellulose substrates were subjected to an ATRP system for the grafting-from polymerization of MAPOSS monomer **2**. In addition to the formation of immobilized PMAPOSS, free ATRP-initiator, i.e., 2-bromo-*iso*-butyric *tert*-butylester (tBbib) was added to the SI-ATRP in order to investigate both the molar masses and dispersity index values,  $D$ , for immobilized and free PMAPOSS. As previously reported, the length of surface-immobilized polymer chains and free polymer chains could be directly compared as a first approximation [56,57]. After the ATRP reaction, the PMAPOSS-functionalized cellulose substrates were thoroughly washed with THF and methanol in order to remove free PMAPOSS and residual compounds from the ATRP system. The molar mass of PMAPOSS obtained by polymerization in solution was determined to be 4900 g·mol<sup>-1</sup> ( $M_n$ ) featuring a dispersity index value of  $D = 1.12$  as determined by size-exclusion chromatography (SEC) vs. polystyrene (PS) standards (Figure S1). For comparison within this study and for use as a blank sample, PMAPOSS homopolymers were also synthesized by means of living anionic polymerization (cf. experimental section). The blank sample featured a molar mass of 8100 g·mol<sup>-1</sup> ( $M_n$ ) and a dispersity index value of  $D = 1.04$  as determined by SEC vs. PS standards. As polymers can significantly differ with respect to their hydrodynamic volume compared to PS standards, SEC measurements equipped with a multi-angle laser light scattering (MALLS) detector was performed in order to determine the absolute molar mass of the PMAPOSS samples. After determining the differential refractive index of PMAPOSS to be  $dn/dc = 0.0593$ , the absolute molar mass was

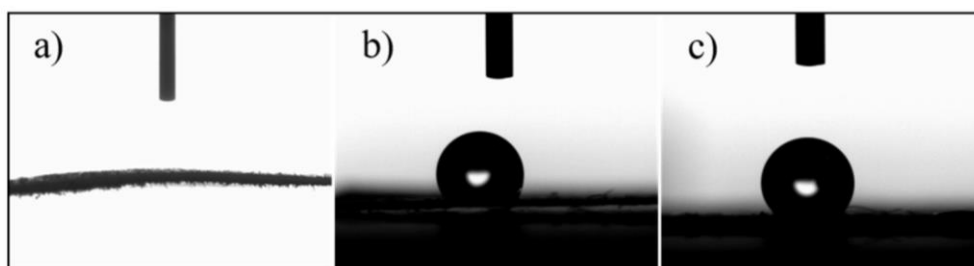
determined to be  $12,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (compared to  $8100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  for the blank sample). The molar mass distributions of synthesized PMAPOSS are shown in Figure S2. This finding confirmed that in general the molar mass of PMAPOSS is underestimated for SEC measurements using PS as standards compared the absolute molar mass. To prove the successful functionalization of the cellulose substrate with PMAPOSS, ATR FT-IR spectroscopy was carried out. For this purpose, IR spectra of a blank cellulose substrate, a substrate featuring the ATRP-initiator, and a cellulose substrate of polymerizing MAPOSS monomer were compared (Figure 1). As shown in these spectra, all samples featured nearly the same signals such as the OH-stretching vibration observed between  $3000$  and  $3600 \text{ cm}^{-1}$ , the symmetric and asymmetric stretching vibration of the  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$  groups at approximately  $2800$ – $3000 \text{ cm}^{-1}$  and between  $900$  and  $1200 \text{ cm}^{-1}$  and the specific C–O vibration band at  $1035 \text{ cm}^{-1}$ . While the IR signals of CH and OH at approximately  $1300$ – $1500 \text{ cm}^{-1}$  were found to be similar for all three investigated samples, the vibrational band at  $1732 \text{ cm}^{-1}$ , which can be assigned to the C=O vibration of the ATRP-initiator and PMAPOSS, was found only for the modified cellulose substrates, clearly evidencing their successful functionalization. Compared to the IR spectrum of the PMAPOSS blank sample (Figure S3), no additional signals for the polymer-modified substrate could be observed, which could be additionally used for PMAPOSS identification. Therefore, additional contact angle (CA) measurements were performed.



**Figure 1.** Infrared spectra of a reference cellulose substrate (black line), an ATRP-initiator functionalized substrate (red line) and a PMAPOSS-modified substrate (blue line) and additional zoom-in between  $1500$  and  $2000 \text{ cm}^{-1}$ .

CA measurements were carried out to prove the successful functionalization and to determine the surface wettability of the substrates prior to and after ATRP-initiator functionalization and PMAPOSS functionalization, respectively [58,59]. The corresponding CA measurements of a reference cellulose substrate, a substrate functionalized with the ATRP-initiator and a PMAPOSS-containing substrate were performed in a climate chamber using droplets of deionized water at 7 different positions (*cf.* experimental section). The corresponding images are given in Figure 2, while the determined contact angles are compiled in Table 1. As can be concluded from these results, the reference cellulose substrate revealed a hydrophilic character with small contact angles of around  $5^\circ \pm 1^\circ$  and the water drops being soaked into the substrate within 5 s. Unlike the reference substrate, the sample functionalized with trichlorosilane ATRP-initiator exhibited contact angles of  $121^\circ \pm 7^\circ$ , thus a highly hydrophobic character. This finding confirmed the successful functionalization with the hydrophobic ATRP-initiator [45,60]. It seems that the subsequent SI-ATRP of MAPOSS leads to a further slight increase of the contact angle to  $131^\circ \pm 3^\circ$ , reflecting the more hydrophobic character of the isobutyl moieties of the PMAPOSS-modified substrate.





**Figure 2.** Contact angles obtained for (a) cellulose substrate reference, (b) ATRP-initiator functionalized paper substrate, and (c) PMAPOSS-functionalized substrate.

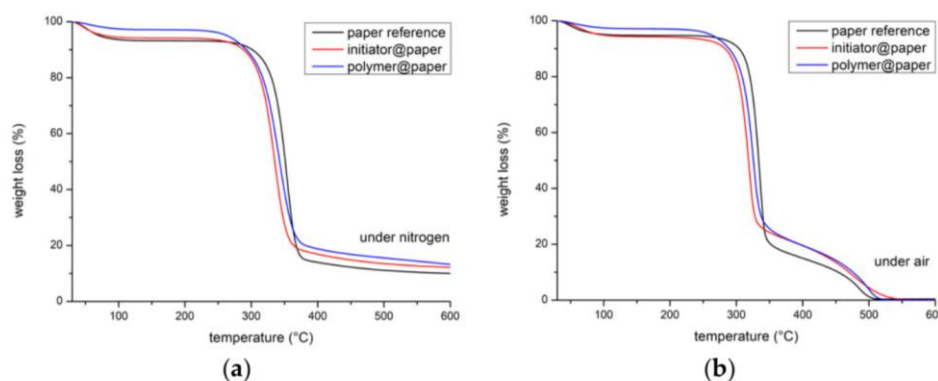
**Table 1.** Summarized contact angles for cellulose substrate reference, a substrate with ATRP initiator and PMAPOSS-functionalized substrates.

Sample	CA/°
Cellulose Substrate	$5 \pm 1^a$
ATRP-Initiator@Cellulose	$121 \pm 7$
PMAPOSS@Cellulose	$131 \pm 3$

<sup>a</sup> Water drop was absorbed from cellulose reference within 5 s.

### 3.2. Ceramisation of the PMAPOSS-Modified Cellulose Substrates

Thermogravimetric analysis (TGA) of the pristine cellulose substrate and both PMAPOSS-modified substrates revealed a slightly different degradation process under air and nitrogen atmosphere up to 600 °C as displayed in Figures 3 and S4 and S5. Additional TGA measurements of PMAPOSS under air and nitrogen atmosphere are given as Figure S6.



**Figure 3.** Thermograms of the cellulose substrate reference after TGA (black line), initiator functionalized paper (red line), and PMAPOSS functionalized paper substrate (blue line). TGA measurements were performed with a heat rate of 10 K·min<sup>−1</sup> in a nitrogen atmosphere (a) and under air (b) up to 600 °C.

Moreover, thermal treatment under air atmosphere lead to an almost complete combustion of the cellulose substrates, while the thermal treatment under nitrogen atmosphere lead to a char yield of ~10 wt.%. Although the weight loss for all three substrates was almost equal for each atmosphere, the degradation of the reference substrate revealed a slightly different pattern in contrast to the polymer-modified cellulose-based substrates. This gives another hint for the successful functionalization with the ATRP-initiator and PMAPOSS. The degradation of the reference substrate started at 270 °C both under air or nitrogen atmosphere. Compared to this, the PMAPOSS-modified substrates revealed a degradation temperature at approximately 240 °C. The results on TGA are summarized in Table 2.

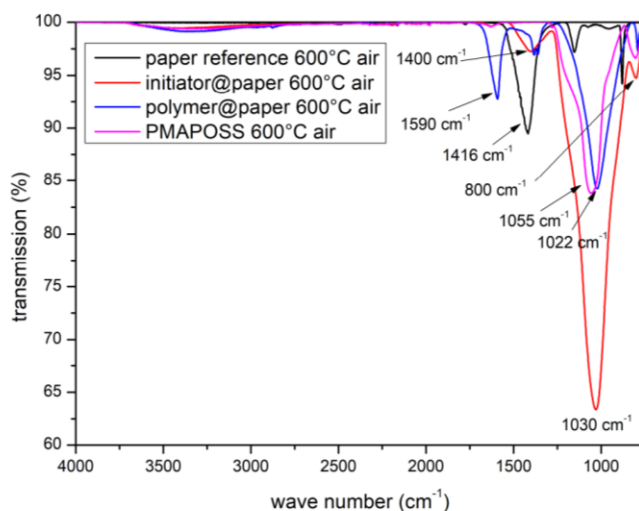
**Table 2.** Data on TGA for investigated cellulose substrates: Residue by TGA under nitrogen and air atmosphere for reference and functionalized cellulose substrates.

Sample	Residue (air) <sup>a</sup>	Residue (N <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>
Cellulose Substrate	0.4 wt. %	10.2 wt. %
ATRP-Initiator@Cellulose	0.6 wt. %	12.4 wt. %
PMAPOSS@Cellulose	0.4 wt. %	13.7 wt. %

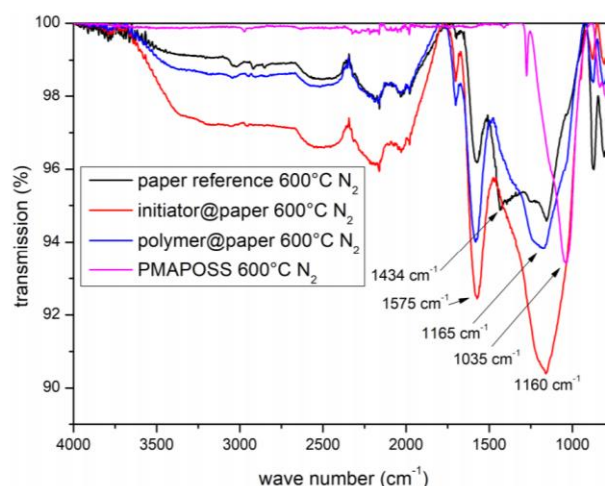
<sup>a</sup> Weight residue in % analysed by TGA up to 600 °C under air.<sup>b</sup> Weight residue in % analysed by TGA up to 600 °C in nitrogen atmosphere.

As pointed out in the introduction, paper-derived ceramics can be designed with preservation of the biotemplated cellulose fibre structure. In order to investigate the morphology of the herein investigated and obtained materials after thermal treatment, ATR IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) measurements in combination with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were performed.

First, the thermally treated cellulose substrates were investigated by ATR IR spectroscopy (Figures 4 and 5). Starting with the IR spectra of the thermal treated paper substrate under air, the initiator and polymer functionalized substrate reveal an asymmetric stretching vibration of Si–O–Si bridging sequences at 1030 or 1022 cm<sup>−1</sup>, which can also be obtained for the PMAPOSS reference sample at 1055 cm<sup>−1</sup>. At 800 cm<sup>−1</sup>, a symmetric stretching vibration of Si–O–Si bonds was observed both for the modified cellulose substrates and for the PMAPOSS reference sample [61,62]. For the PMAPOSS-modified cellulose substrate a band at 1590 cm<sup>−1</sup> could be observed, which can be assigned to sp<sup>2</sup>-hybridized carbon (C=C).

**Figure 4.** Infrared spectra of a cellulose reference substrate (black line), an ATRP-initiator functionalized cellulose substrate (red line), a PMAPOSS-modified substrate (blue line), and PMAPOSS (blank sample) after thermal treatment up to 600 °C under air.

In case of the thermally treated cellulose substrate under nitrogen atmosphere, IR spectra for all investigated cellulose substrates revealed same transmission band signals between 1770 and 4000 cm<sup>−1</sup>. C=O stretching vibrations at 1575 cm<sup>−1</sup> and C–O–C stretching vibrations at around 1160 cm<sup>−1</sup> were found to be similar for all three thermally treated cellulose substrates. At 1434 cm<sup>−1</sup> a CH/OH bending vibration occurs for the paper reference substrate, while the only vibration for the PMAPOSS reference at around 1035 cm<sup>−1</sup> may correspond to Si–O–Si or Si–N groups. IR spectra of the thermal treated, PMAPOSS modified paper substrate up to 1600 °C (Figure S7) revealed only two significant bands at 1375 and 845 cm<sup>−1</sup>, which could be assigned to C–C and SiC vibrations, respectively [61].

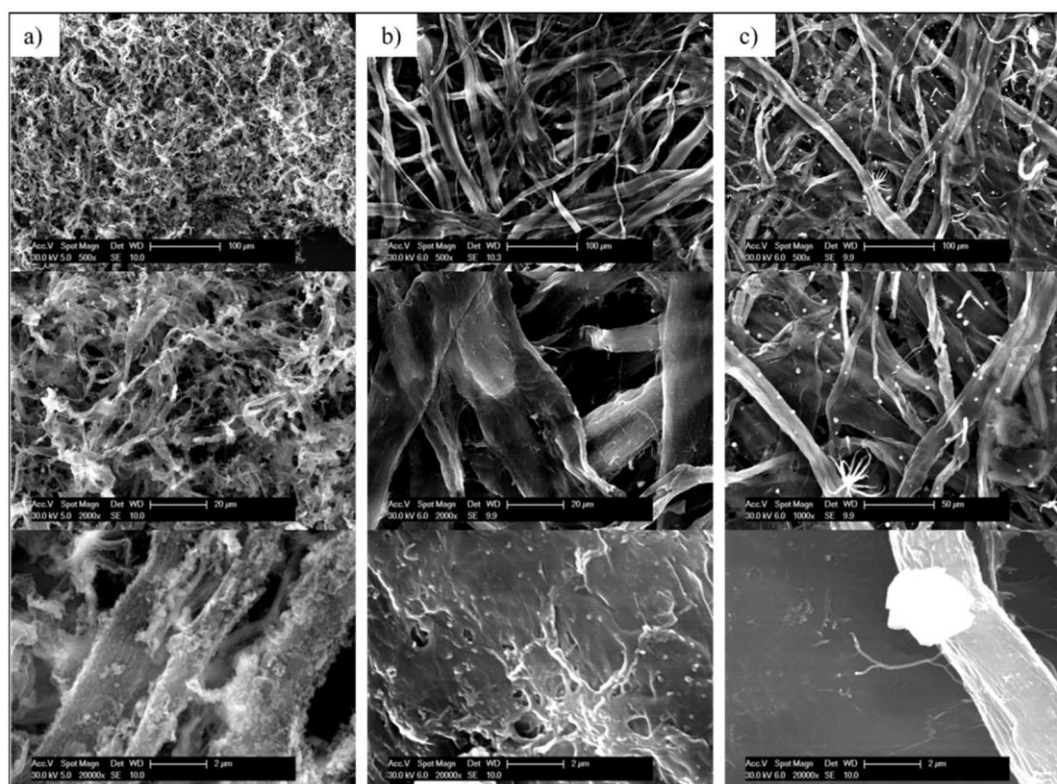


**Figure 5.** Infrared spectra of a cellulose reference substrate (black line), an ATRP-initiator functionalized cellulose substrate (red line), a PMAPOSS-modified substrate (blue line), and PMAPOSS (reference sample) after thermal treatment up to 600 °C under nitrogen atmosphere.

In brief, the IR spectra of thermally-treated modified cellulose substrates up to 600 °C under air were significantly different, mainly showing Si–O–Si groups, compared to the thermally-treated reference substrates. Compared to these findings, in nitrogen atmosphere, only slight differences could be identified for samples treated at a temperature of 600 °C.

The SEM images of a pristine reference cellulose substrate and PMAPOSS-modified substrate are given as Figures S8–S11 along with the EDS spectra. It can be concluded from these SEM photographs that the ATRP conditions, i.e., solvent treatment and washing steps, did not harm the cellulose substrates and therefore no influence on the entire cellulose fibre structure could be observed. Furthermore, silicon signals could be observed after PMAPOSS immobilization in the corresponding EDS spectra, again proving the successful SI-ATRP of MAPOSS. The SEM images after thermal treatment under different atmospheres, i.e., air or nitrogen atmosphere, are given in Figure 6. The residual material of the cellulose substrate thermally treated up to 600 °C under air (Figure 6a) revealed an almost complete loss of the fibre morphology, which was expected according to the almost complete decomposition of the cellulose substrate (cf. TGA measurements Figure 3 and Table 2). Compared to this, thermally treated samples up to 600 °C under nitrogen atmosphere (Figure 6b) occurred with preservation of the cellulose fibre structure. The shrinkage of the pristine fibres (cf. Figure S8) could be estimated to be 10%–20% at a temperature of 600 °C. Interestingly, similar results for the shrinkage of approximately 20%–30% were found for thermally treated and modified cellulose substrate up to 1600 °C under nitrogen. Moreover, SEM images of the PMAPOSS-modified cellulose substrates featured spherical domains with an average diameter of around 2 µm (Figure 6c). Compared to findings for the cellulose substrates treated at 600 °C (Figure S12a,b), the silicon signal for samples treated at 1600 °C increased as can be concluded from the corresponding EDS spectrum (Figure S12c). EDS recorded exclusively from the spherical domains revealed an intensive silicon signal (besides the chromium signal, which was used as sputter-coating material for SEM measurements) (Figure S12d). Noteworthy, the silicon-based materials seem to be part of the thermally treated cellulose interlayer, which is different compared to findings for infiltration experiments [63]. Additional XRD measurements of the biotemplated cellulose substrate revealed Bragg reflections, which can be assigned to  $\beta$ -SiC containing high densities of stacking faults (Figure S13) [64], proving the feasibility of the herein investigated functionalization approach for the preparation of porous silicon-containing ceramic materials with hierarchically ordered domains. Complementary Raman spectroscopy investigations of the thermally treated materials (Figure S14) revealed the presence of highly disordered  $sp^2$ -hybridized carbon, which increased slightly its crystallinity upon thermal treatment at 1600 °C. These findings are in very good agreement with the IR signals described above and with findings from other studies [65,66].





**Figure 6.** SEM images of thermally treated PMAPOSS-modified cellulose substrates: after treatment up to 600 °C under air (a); after thermal treatment up to 600 °C under nitrogen (b); and after thermal treatment up to 1600 °C under nitrogen atmosphere (c).

Summarizing the morphological characterizations thermally treated PMAPOSS-modified cellulose substrates revealed almost complete decomposition of the fibre structure, while for the same substrates treated under nitrogen, the fibre morphology was preserved additionally featuring silicon-containing spherical domains at the cellulose-templated fibre structure.

#### 4. Conclusions

In summary, cellulose-based substrates were modified with a POSS-containing polymethacrylate (PMAPOSS) by means of surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) after functionalization with an ATRP initiator. Change of the surface wettability to a hydrophobic polymer-modified cellulose-based substrate was proven by contact angle measurements. The cellulose materials featuring PMAPOSS as preceramic polymer could be used as bio-template for the preparation of carbonaceous fibres having spherical silicon-containing domains. Interestingly, these spherical domains at the surface of the carbon fibres were obtained after thermal treatment at 1600 °C under a nitrogen atmosphere containing a high amount of silicon as determined by SEM and EDS measurements. We envisage this convenient functionalization of biomorphic templates with tailored preceramic polymers to be a feasible platform for the preparation of ceramic materials upon controlling the porosity, which will enable a wide range of materials as lightweight components and hybrid membranes. Moreover, material compositions based on cellulose-derived carbon decorated with ceramic (nano)particles may be of high relevance for energy storage applications, e.g., as electrode materials in Li ion batteries or (super)capacitors. Especially, ceramic papers may be interesting for the use at high temperatures and in hostile environments, due to their remarkable robustness.

**Supplementary Materials:** Additional materials and methods for anionic polymerization of MAPOSS, additional SEC measurements, additional IR spectra, additional TGA, SEM photographs, EDX spectra, XRD patterns, and Raman spectra are available online at [www.mdpi.com/xxx/s1](http://www.mdpi.com/xxx/s1).



**Author Contributions:** Conceptualization, C.R. and M.G.; Methodology, C.R., S.V., N.H., E.I., and K.H.; Writing—Original Draft Preparation, C.R. and M.G.; Writing—Review and Editing, C.R., E.I., and M.G.; Visualization, C.R. and M.G.; Supervision, M.G.; Project Administration, C.R. and M.G.; Funding Acquisition, M.G.

**Funding:** This research was supported by the DFG project GA2169/7-1 in association with the DFG-funded consortium for advanced paper research (DFG-PAK 962/1) at TU Darmstadt.

**Acknowledgments:** The authors thank Prof. M. Biesalski and his group (Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry Department, TU Darmstadt) for analytical support, Cong Zhou for help with thermal treatment of the polymer-modified substrates at 1600 °C, and Felix Rosenburg for Raman spectroscopy measurements. S.V. thanks the Evangelisches Studienwerk Villigst for partial financial support of this work.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflicts of interest.

## References

1. Christodoulou, L.; Venables, J.D. Multifunctional material systems: The first generation. *JOM* **2003**, *55*, 39–45.
2. Dumanli, A.G.; Savin, T. Recent advances in the biomimicry of structural colours. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6698–6724, doi:10.1039/c6cs00129g.
3. Davis, M.E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature* **2002**, *417*, 813–821.
4. Whitesides, G.M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. *Small* **2005**, *1*, 172–179, doi:10.1002/sml.200400130.
5. Burda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
6. Piao, Y.; Burns, A.; Kim, J.; Wiesner, U.; Hyeon, T. Designed fabrication of silica-based nanostructured particle systems for nanomedicine applications. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 3745–3758, doi:10.1002/adfm.200800731.
7. Zhao, Y.; Jiang, L. Hollow micro/nanomaterials with multilevel interior structures. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3621–3638, doi:10.1002/adma.200803645.
8. Talapin, D.V.; Lee, J.S.; Kovalenko, M.V.; Shevchenko, E.V. Prospects of colloidal nanocrystals for electronic and optoelectronic applications. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458.
9. Schäfer, C.G.; Vowinkel, S.; Hellmann, G.P.; Herdt, T.; Contiu, C.; Schneider, J.J.; Gallei, M. A polymer based and template-directed approach towards functional multidimensional microstructured organic/inorganic hybrid materials. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7960–7975.
10. Schüth, F.; Schmidt, W. Microporous and mesoporous materials. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 629–638.
11. Stein, A. Advances in microporous and mesoporous solids-highlights of recent progress. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 763–775.
12. Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. Hard templates for soft materials: Creating nanostructured organic materials. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755.
13. Sahoo, J.K.; Tahir, M.N.; Yella, A.; Schladt, T.D.; Pfeiffer, S.; Nakhjavan, B.; Mugnaioli, E.; Kolb, U.; Tremel, W. From single molecules to nanoscopically structured materials: Self-Assembly of metal chalcogenide/metal oxide nanostructures based on the degree of pearson hardness. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3534–3539, doi:10.1021/cm201178n.
14. Joshi, R.K.; Schneider, J.J. Assembly of one dimensional inorganic nanostructures into functional 2D and 3D architectures. Synthesis, arrangement and functionality. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5285–5312, doi:10.1039/c2cs35089k.
15. Kaur, S.; Gallei, M.; Ionescu, E. Polymer–ceramic nanohybrid materials. In *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials*; Kalia, S., Haldorai, Y., Eds.; Springer: Basel, Switzerland, 2015; Volume 267, pp. 143–185.
16. Mera, G.; Gallei, M.; Bernard, S.; Ionescu, E. Ceramic nanocomposites from tailor-made preceramic polymers. *Nanomaterials* **2015**, *5*, 468–540, doi:10.3390/nano5020468.
17. Vowinkel, S.; Schäfer, C.G.; Cherkashinin, G.; Fasel, C.; Roth, F.; Liu, N.; Dietz, C.; Ionescu, E.; Gallei, M. 3D-ordered carbon materials by melt-shear organization for tailor-made hybrid core–shell polymer particle architectures. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3976–3986, doi:10.1039/c5tc03483c.
18. Gallei, M. Functional polymer opals and porous materials by shear-induced assembly of tailor-made particles. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1700648, doi:10.1002/marc.201700648.

19. Mera, G.; Ionescu, E. Silicon-containing preceramic polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed.; Mark, H.F., Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NY, USA, 2013; doi:10.1002/0471440264.pst591.
20. Colombo, P.; Mera, G.; Riedel, R.; Sorarù, G.D. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, *93*, 1805–1837.
21. Mera, G.; Riedel, R. Organosilicon-based polymers as precursors for ceramics. In *Polymer Derived Ceramics: From Nanostructure to Applications*; Colombo, P., Ed.; DEStech Publications Inc.: Lancaster, PA, USA, 2010; pp. 51–89.
22. Ionescu, E.; Kleebe, H.J.; Riedel, R. Silicon-containing polymer-derived ceramic nanocomposites (PDC-NCs): Preparative approaches and properties. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5032–5052, doi:10.1039/C2cs15319j.
23. Riedel, R.; Mera, G.; Hauser, R.; Klonczynski, A. Silicon-based polymer-derived ceramics: Synthesis properties and applications—A review dedicated to Prof. Dr. Fritz Aldinger on the occasion of his 65th birthday. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2006**, *114*, 425–444.
24. Stabler, C.; Ionescu, E.; Graczyk-Zajac, M.; Gonzalo-Juan, I.; Riedel, R. Silicon oxycarbide glasses and glass-ceramics: “All-Rounder” materials for advanced structural and functional applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **2018**, *101*, 4817–4856, doi:10.1111/jace.15932.
25. Abe, K.; Kotera, K.; Suzuki, K.; Citterio, D. Inkjet-printed paperfluidic immuno-chemical sensing device. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *398*, 885–893, doi:10.1007/s00216-010-4011-2.
26. Leung, V.; Shehata, A.A.M.; Filipe, C.D.M.; Pelton, R. Streaming potential sensing in paper-based microfluidic channels. *Colloids Surf. A* **2010**, *364*, 16–18, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.04.008.
27. Olsson, H.; Nyström, G.; Strømme, M.; Sjödin, M.; Nyholm, L. Cycling stability and self-protective properties of a paper-based polypyrrole energy storage device. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 869–871, doi:10.1016/j.elecom.2011.05.024.
28. Tobjörk, D.; Österbacka, R. Paper electronics. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1935–1961, doi:10.1002/adma.201004692.
29. Schöttner, S.; Schaffrath, H. J.; Gallei, M. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-based amphiphilic block copolymers for high water flux membranes and ceramic templates. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7286–7295, doi:10.1021/acs.macromol.6b01803.
30. Sun, W.; Zhou, S.; You, B.; Wu, L. A facile method for the fabrication of superhydrophobic films with multiresponsive and reversibly tunable wettability. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3146–3154, doi:10.1039/c2ta01293f.
31. Janko, M.; Jocher, M.; Boehm, A.; Babel, L.; Bump, S.; Biesalski, M.; Meckel, T.; Stark, R.W. Cross-linking cellulosic fibers with photoreactive polymers: Visualization with confocal Raman and fluorescence microscopy. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 2179–2187, doi:10.1021/acs.biomac.5b00565.
32. Sieber, H.; Hoffmann, C.; Kaendl, A.; Greil, P. Biomimetic cellular ceramics. *Adv. Eng. Mater.* **2000**, *2*, 105–109.
33. Vyshnyakova, K.; Yushin, G.; Pereselenstseva, L.; Gogotsi, Y. Formation of porous SiC ceramics by pyrolysis of wood impregnated with silica. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2006**, *3*, 485–490.
34. Ghanem, H.; Gerhard, H.; Popovska, N. Paper derived SiC–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics for high temperature applications. *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 1021–1026, doi:10.1016/j.ceramint.2008.04.020.
35. Sieber, H.; Zollfrank, C.; Popovska, N.; Almeida, D.; Gerhard, H. Gas phase processing of porous, biomimetic TiC-ceramics. *Key Eng. Mater.* **2004**, *264–268*, 2227–2230, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.264-268.2227.
36. Fan, T.; Li, X.; Ding, J.; Zhang, D.; Guo, Q. Synthesis of biomimetic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on natural plant templates and assembly of Ag nanoparticles controlled within the nanopores. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *108*, 204–212, doi:10.1016/j.micromeso.2007.03.050.
37. Zampieri, A.; Sieber, H.; Selvam, T.; Mabande, G.T.P.; Schwieger, W.; Scheffler, F.; Scheffler, M.; Greil, P. Biomimetic cellular SiSiC/zeolite ceramic composites: From rattan palm to bioinspired structured monoliths for catalysis and sorption. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 344–349, doi:10.1002/adma.200400672.
38. Travitzky, N.; Windsheimer, H.; Fey, T.; Greil, P. Preceramic paper-derived ceramics. *J. Am. Cer. Soc.* **2008**, *91*, 3477–3492, doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02752.x.
39. Gutbrod, B.; Haas, D.; Travitzky, N.; Greil, P. Preceramic paper derived alumina/zirconia ceramics. *Adv. Eng. Mater.* **2011**, *13*, 494–501, doi:10.1002/adem.201100017.

40. Junkes, J.A.; Dermeik, B.; Gutbrod, B.; Hotza, D.; Greil, P.; Travitzky, N. Influence of coatings on microstructure and mechanical properties of preceramic paper-derived porous alumina substrates. *J. Mater. Process. Technol.* **2013**, *213*, 308–313, doi:10.1016/j.jmatprotec.2012.09.005.
41. Stares, S.L.; Kirilenko, A.; Fredel, M.C.; Greil, P.; Wondraczek, L.; Travitzky, N. Paper-derived bioactive glass tape. *Adv. Eng. Mater.* **2013**, *15*, 230–237, doi:10.1002/adem.201200192.
42. Stares, S.L.; Fredel, M.C.; Greil, P.; Travitzky, N. Paper-derived hydroxyapatite. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 7179–7183, doi:10.1016/j.ceramint.2013.02.062.
43. Stares, S.L.; Fredel, M.C.; Greil, P.; Travitzky, N. Paper-derived  $\beta$ -TCP. *Mater. Lett.* **2013**, *98*, 161–163, doi:10.1016/j.matlet.2013.02.021.
44. Scheid, D.; Cherkashinin, G.; Ionescu, E.; Gallei, M. Single-source magnetic nanorattles by using convenient emulsion polymerization protocols. *Langmuir* **2014**, *30*, 1204–1209, doi:10.1021/la404285c.
45. Rüttiger, C.; Mehlhase, S.; Vowinkel, S.; Cherkashinin, G.; Liu, N.; Dietz, C.; Stark, R.W.; Biesalski, M.; Gallei, M. Redox-mediated flux control in functional paper. *Polymer* **2016**, *98*, 429–436, doi:10.1016/j.polymer.2016.01.065.
46. Vowinkel, S.; Malz, F.; Rode, K.; Gallei, M. Single-source macroporous hybrid materials by melt-shear organization of core-shell particles. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52*, 11179–11190, doi:10.1007/s10853-017-0891-2.
47. von Irmer, J.; Vowinkel, S.; Scheid, D.; Schöttner, S.; Rüttiger, C.; Appold, M.; Gallei, M. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of electrochemically responsive cobalt-methacrylates. *Polymer* **2017**, *122*, 303–311, doi:10.1016/j.polymer.2017.06.062.
48. Vowinkel, S.; Boehm, A.; Schäfer, T.; Gutmann, T.; Ionescu, E.; Gallei, M. Preceramic core-shell particles for the preparation of hybrid colloidal crystal films by melt-shear organization and conversion into porous ceramics. *Mater. Des.* **2018**, *160*, 926–935, doi:10.1016/j.matdes.2018.10.032.
49. Advincula, R.C. Surface initiated polymerization from nanoparticle surfaces. *J. Disp. Sci. Technol.* **2003**, *24*, 343–361.
50. Zoppe, J.O.; Ataman, N.C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.A. Surface-initiated controlled radical polymerization: State-of-the-art, opportunities, and challenges in surface and interface engineering with polymer brushes. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1105–1318, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00314.
51. Siegwart, D.J.; Oh, J.K.; Matyjaszewski, K. ATRP in the design of functional materials for biomedical applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 18–37, doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.08.001.
52. Mazurowski, M.; Sondergeld, K.; Elbert, J.; Kim, C.J.; Li, J.; Frielinghaus, H.; Gallei, M.; Stühn, B.; Rehahn, M. Polystyrene brushes on fully deuterated organic nanoparticles by surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 1094–1106, doi:10.1002/macp.201200733.
53. Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146, doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002.
54. Zeschky, J.; Höfner, T.; Arnold, C.; Weißmann, R.; Bahloul-Hourlier, D.; Scheffler, M.; Greil, P. Polysilsesquioxane derived ceramic foams with gradient porosity. *Acta Mater.* **2005**, *53*, 927–937, doi:10.1016/j.actamat.2004.10.039.
55. Emmerling, S.G.; Langer, L.B.; Pihan, S.A.; Lellig, P.; Gutmann, J.S. Patterning of a surface immobilized atp initiator with an inkjet printer. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5033–5042, doi:10.1021/ma902836n.
56. Mazurowski, M.; Gallei, M.; Rehahn, M. Convenient quantification of accessible surface-attached ATRP initiators and RAFT chain transfer agents on cross-linked polystyrene nanoparticles. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1362–1366, doi:10.1021/mz300523y.
57. Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. Redox-responsive polymer brushes grafted from polystyrene nanoparticles by means of surface initiated atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8970–8981, doi:10.1021/ma3020195.
58. Drelich, J.; Chibowski, E.; Meng, D.D.; Terpilowski, K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter* **2011**, *7*, 9804–9828, doi:10.1039/c1sm05849e.
59. Xin, B.; Hao, J. Reversibly switchable wettability. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 769–782, doi:10.1039/b913622c.
60. Gutmann, T.; Kumari, B.; Zhao, L.; Breitzke, H.; Schöttner, S.; Rüttiger, C.; Gallei, M. Dynamic nuclear polarization signal amplification as a sensitive probe for specific functionalization of complex paper substrates. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 3896–3903, doi:10.1021/acs.jpcc.6b11751.
61. Launer, P.J.; Arkles, B. *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-structure Correlations*; Gelest Inc.: Morrisville, PA, USA, 2013.



62. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788.
63. Zhou, C.; Fasel, C.; Ishikawa, R.; Gallei, M.; Ikuhara, Y.; Lauterbach, S.; Kleebe, H. J.; Riedel, R.; Ionescu, E. One-pot synthesis of a C/SiFeN(O)-based ceramic paper with in-situ generated hierarchical micro/nano-morphology. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 5193–5203, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.007.
64. Pujar, V.V.; Cawley, J.D. Effect of stacking faults on the X-ray diffraction profiles of  $\beta$ -SiC powders. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 774–782.
65. Roth, F.; Waleska, P.; Hess, C.; Ionescu, E.; Nicoloso, N. UV Raman spectroscopy of segregated carbon in silicon oxycarbides. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2016**, *124*, 1042–1045.
66. Rosenburg, F.; Ionescu, E.; Nicoloso, N.; Riedel, R. High-temperature Raman spectroscopy of nano-crystalline carbon in silicon oxycarbide. *Materials* **2018**, *11*, 93, doi:10.3390/ma11010093.



© 2018 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

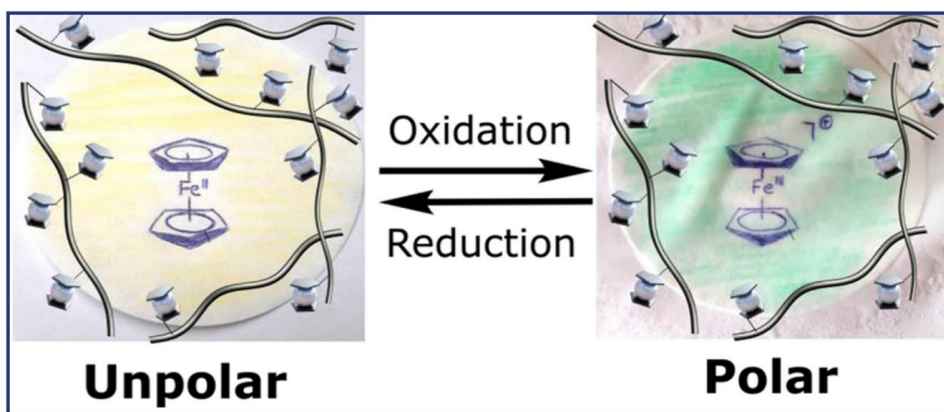


---

#### 4.6. Redoxvermittelte Fluss-Kontrolle in funktionalen Papieren

Die Immobilisierung von Polymeren auf Materialien zur gezielten Änderung der Oberflächeneigenschaften findet bei Betrachtung von bspw. wasserabweisenden und selbstreinigenden Materialien eine immer größer werdende Bedeutung. Bei Verwendung Stimulus-responsiver Polymere können die Oberflächeneigenschaften der zugrundeliegenden Materialien im besten Fall sogar vollständig reversibel durch Änderung externer Reize beeinflusst werden. Dabei finden die klassischen Stimuli wie Lösungsmittel, Temperatur oder eine Änderung des pH-Wertes zumeist Beachtung. Durch die Kombination von Stimulus-responsiven Polymeren und Cellulose-basierten Substraten können folglich poröse Materialien erhalten werden, die darüber hinaus eine Kontrolle der Benetzbarkeit zulassen. Solche Systeme bieten potentielle Anwendungen in Feldern der Sensorik oder Mikrofluidik.

Die Immobilisierung und Charakterisierung eines Fc-haltigen, redoxresponsiven Polymers zur gezielten Schaltung der Benetzbarkeit von Cellulose-basierten Substraten wird in diesem letzten Abschnitt des kumulativen Teils der Arbeit demonstriert. Hierfür wurden Poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat)- (PFcMA) -Bürsten durch oberflächeninitiierte radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (SI-ATRP) - ein *Grafting-from*-Ansatz - auf ein mit ATRP-Initiator beschichtetem Filterpapier aufgebracht. Die erfolgreiche Anbindung des redoxresponsiven Polymers konnte bspw. durch Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskop-Messungen (KPFM, *Kelvin probe force microscopy*) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) belegt werden. Nach thermischer Umwandlung der funktionalisierten Papiersubstrate wurden zudem orange-farbene, eisenoxidhaltige Materialien erhalten, welche die verwendete Synthesestrategie auch zur Generierung poröser Keramiken mit Anwendungen in der Energiespeichertechnik attraktiv macht. Darüber hinaus gelang es durch chemische Oxidation und darauffolgender Reduktion die Benetzbarkeit, also Polarität der PFcMA-funktionalisierten Papiere gezielt zu schalten. Dies konnte durch kapillare Steigexperimente der Papiere in wässrigen Lösungen und Kontaktwinkelmessungen an Wassertropfen eruiert und visualisiert werden. Dabei konnte die Polarität der extrem hydrophilen Cellulosesubstrate durch die Polymerimmobilisierung zunächst hydrophobisiert werden. Durch Oxidation der gebundenen Ferroceneinheiten konnte durch das Einbringen von Ladungsträgern die Polarität gänzlich erhöht werden. Durch anschließende Reduktion der kationischen Eisen(III)-Komplexe konnte die nach Oxidation erhaltene Hydrophilie der Substrate abermals in eine unpolare Oberfläche umgewandelt werden. Wie bereits einleitend beschrieben, stellen solche Materialien ausgezeichnete Möglichkeiten für die Herstellung intelligenter Papiersubstrate, poröser Keramiken oder redoxaktiver Separations- und Sensorik-Devices dar.



**Abbildung 35:** *Table of Content* Grafik zu „Redoxvermittelnde Fluss-Kontrolle in funktionalen Papieren“. Mit Genehmigung aus Referenz [431] übernommen.<sup>[431]</sup> Copyright © 2016, Elsevier.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in POLYMER veröffentlicht:

C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, „Redox-mediated flux control in functional paper”, *Polymer*, **2016**, 98, 429-436 (Special Issue: *Polymer Brushes*).

Die *Supporting Information* ist nicht abgedruckt, aber im elektronischen Material (DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.065) verfügbar.

Publiziert von Elsevier – © 2016 – mit Genehmigung verwendet.



## Redox-mediated flux control in functional paper

Christian Rüttiger<sup>a</sup>, Sabrina Mehlhase<sup>a</sup>, Steffen Vowinkel<sup>a</sup>, Gennady Cherkashinin<sup>b</sup>,  
Na Liu<sup>c,d</sup>, Christian Dietz<sup>c,d</sup>, Robert W. Stark<sup>c,d</sup>, Markus Biesalski<sup>a</sup>, Markus Gallei<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Macromolecular Chemistry Department, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>b</sup> Surface Science, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Jovanka-Bontschits-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>c</sup> Center of Smart Interfaces, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 10, D-64287 Darmstadt, Germany

<sup>d</sup> Physics of Surfaces, Institute of Materials Science, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 2, D-64287 Darmstadt, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 December 2015

Received in revised form

22 January 2016

Accepted 23 January 2016

Available online 26 January 2016

#### Keywords:

Ferrocene

Cellulose

Metallopolymers

Polymer brushes

Controlled polymerizations

Surface potential

### ABSTRACT

It is still a challenge to control the structure and functionality of a porous material in a way that its properties can be changed by external triggers. To this end, the combination of porous paper substrates with redox-responsive ferrocene-containing polymer brushes is a promising approach. Here, surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) protocols for a ferrocenyl methacrylate derivative, i.e. (2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (FcMA), were applied. The redox-responsiveness of the polymer-modified paper substrate was shown by chemical means and Kelvin probe force microscopy (KPFM), while X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed insights into the oxidation states of the ferrocene moieties. The control over the oxidation state enabled the precise control over the material's wettability as shown by contact angle (CA) measurements and capillary rise tests. Thus, these redox-mediated functional papers open a variety of applications for microfluidic devices.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Immobilized and stimulus-responsive polymers, i.e. polymers featuring the intrinsic capability to change their conformation, solubility, or even break or form covalent bonds caused by an external trigger attracted enormous attention [1–3] because their surface properties can be efficiently – and in some cases even fully reversibly – influenced for instance through changing temperature, ionic strength, redox chemistry or through light [4–7]. Due to their widespread potential for a manifold of applications, these materials are also referred to as *smart surfaces*. Surface wettability is one important property to be “switched”, because the control of wettability allows for the advanced self-cleaning surfaces, tunable optical lenses, lab-on-chip systems, microfluidic devices, textile applications, thin film sensors, and *smart membranes* [7–13]. Readers are also referred to reviews given by Hao et al. and Drelich et al. [14,15]. Recently, it was shown that cellulose in combination with responsive polymers could act as a potential platform for the preparation of smart surfaces as resulting materials are printable,

flexible, light and thin. In general, paper sheets are non-woven materials, consisting of lignocellulosic microfibers held together by H-bonds in the dry state. Due to the intrinsic paper properties, such as thermal and chemical stability as well as adjustable morphology (e.g. porosity), the use of functional paper in the advanced technological fields of printed electronics, capacitors, and sensors are steadily growing [16–20]. Thus, functional papers that provide a direct and technologically straight-forward control over the wettability and functionality through stimulus-responsive polymers are desirable as platforms for microfluidics or sensing applications.

In principle, two general approaches can be applied to provide such remote-switchable substrates: (i) the ‘grafting-from’ method by which dense polymer brushes can be obtained or (ii) the ‘grafting-to’ approach, where polymers carrying functional end-groups are being linked to appropriate surface-sites. The latter has the advantage that polymers can be fully characterized prior to their immobilization, however, this method features the disadvantage that for kinetic and thermodynamic reasons only low grafting densities due to the sterical hindrance of already surface-attached polymer chains are obtained [21]. For the preparation of dense polymer brushes, controlled radical polymerization strategies i.e., atom transfer radical polymerization (ATRP), nitroxide-

\* Corresponding author.

E-mail address: [m.gallei@mc.tu-darmstadt.de](mailto:m.gallei@mc.tu-darmstadt.de) (M. Gallei).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.065>

0032-3861/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

mediated polymerization (NMP), and the reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization are well-established synthetic pathways yielding immobilized polymers with tailor-made film characteristics (e.g. molar mass and graft density of the surface-attached macromolecules) [22–24]. These polymer-grafting strategies can also be applied to cellulose fibers [25–27]. For instance, Eyley et al. reported the functionalization of cellulose nanowhiskers with ferrocene by using click chemistry [28].

Compared to the large number of publications dealing with polymer films that respond to classical stimuli, such as solvent, temperature, pH, ionic strength of the medium, studies on immobilized redox-responsive macromolecules are scarce. However, an interesting redox-active couple in polymeric systems is the ferrocene/ferrocenium motif [29]. A major breakthrough in synthetic pathways leading to well-defined ferrocene-containing polymers was achieved by Manners' discovery of living ring-opening polymerization (ROP) of *ansa*-ferrocenophanes yielding polymers featuring the ferrocene motif as part of the polymer backbone [30]. However, the synthesis of side-chain metallopolymer is a field of growing interest. Excellent reviews in that field comprising the synthesis as well as novel applications for ferrocene-containing polymers are given by e.g. Tang et al. [31] and Abd-El-Aziz et al. [32]. Exemplarily, the ferrocene oxidation/reduction cycles could be utilized in host–guest interactions for self-healing materials [33], controlled release of organics from gels [34], in (inverse) colloidal crystal films [35,36], for changing permeability in polyelectrolyte multilayer capsules [37], or for a redox-responsive release of organic molecules from patchy nanocapsules [38,39]. Whitesides et al. reported the change of surface wettability of self-assembled monolayers (SAM) of a ferrocene compound on a gold surface after oxidation [40]. Quite recently, we reported on the surface-initiated ATRP (SI-ATRP) of a ferrocene-containing methacrylate monomer from the surface of silica substrates [41].

In the present study we followed a similar approach to achieve a stimulus-mediated flux control in a functional paper. We applied a SI-ATRP protocol for the immobilization of poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate) (PFcMA) on commercially model filter-paper. These *smart papers* undergo efficient oxidation due to the presence of ferrocene moieties, which is accompanied with a tremendous change of polarity of the paper-metallopolymer substrate. These novel materials were investigated regarding their metallopolymer immobilization and switching behavior using static contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and Kelvin probe force microscopy (KPFM). Capillary rise tests with water as a fluid on oxidized and reduced ferrocene-functionalized paper substrates revealed the potential for these combined materials as novel redox-responsive systems that could act as e.g. sensors or switches in paper-based microfluidic applications in the future.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

All chemicals and solvents were purchased from Fisher Scientific, Sigma–Aldrich and Alfa Aesar and used as received unless otherwise stated. Cu(I)Cl was washed five times with glacial acetic acid and ethanol. *N,N,N',N',N''*-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA), anisole, 2-bromo-*iso*-butyric *tert*-butylester (tBbiB) were degassed and stored under argon atmosphere or in a glovebox. Toluene was distilled from sodium/benzophenone. The copper complexes were freshly prepared in anisole and treated in the glovebox. 2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate monomer (FcMA) was synthesized as described elsewhere [42]. The ATRP

initiator 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane was synthesized as described elsewhere [43]. All syntheses were conducted in nitrogen or argon atmosphere using Schlenk techniques or a glovebox. Commercially available paper discs (grade 3 hw, Munktell, Ahlstrom) were used as paper substrates featuring diameters of 90 mm and a grammage of 65 g m<sup>-2</sup>. The paper discs are composed of bleached alpha cellulose consisting of pine and spruce fibers featuring a porosity of 8–12 µm.

### 2.2. Paper treatment and functionalization with ATRP initiator

The paper discs were placed in a Schlenk tube, dried in vacuum and dry toluene (30 mL) and 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane (1 g; 2.92 mmol) were added under argon stream. After stirring at 60 °C for 24 h, the papers were extracted with THF, MeOH, and water to remove physisorbed initiator and dried in vacuum.

### 2.3. Surface-initiated atom transfer radical polymerization of FcMA

The functionalized paper discs were placed in a Schlenk tube, dried in vacuum and refilled with argon. After the addition of anisole (35 mL), 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) (1500 mg, 4.38 mmol), and 2-bromo-*iso*-butyric *tert*-butylester (tBbiB) (15 µL, 0.08 mmol), the solution was heated to 90 °C. The polymerization was initiated by adding a solution of [Cu(PMDETA)Cl] (0.2 M, 1.2 mL, 0.24 mmol in anisole). The polymerization solution was precipitated in MeOH after 24 h and the papers were washed several times with THF and MeOH, and dried *in vacuo*. The precipitated polymer was collected by filtration, dried under reduced pressure and characterized by SEC/SEC-MALLS. *M*<sub>n</sub>: 6500 g mol<sup>-1</sup>, *M*<sub>w</sub>: 7750 g mol<sup>-1</sup>, PDI: 1.19 (SEC vs. PS standards) *M*<sub>w</sub>: 16800 g mol<sup>-1</sup> (SEC-MALLS).

### 2.4. Oxidation of ferrocene-modified filter discs

The paper substrates featuring immobilized ferrocene-containing polymers were placed in acetonitrile (20 mL), followed by the addition of FeCl<sub>3</sub> (0.31 mmol, 50 mg). After 16 h of stirring, the paper was repeatedly extracted with millipore water and THF and then dried under ambient conditions for 12 h.

### 2.5. Characterization and methods

Standard size-exclusion chromatography (SEC) was performed with THF as the mobile phase (flow rate 1 mL min<sup>-1</sup>) on a SDV column set from PSS (SDV 1000, SDV 100000, SDV 1000000) at 30 °C. Calibration was carried out using PS standards (from Polymer Standard Service, Mainz). For the SEC-MALLS experiments, a system composed of a Waters 515 pump (Waters, Milford, CT), a TSP AS100 autosampler, a Waters column oven, a Waters 486 UV detector operating at 254 nm, a Waters 410 RI-detector, and a DAWN DSP light scattering detector (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. For data acquisition and evaluation of the light-scattering experiments, Astra version 4.73 (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) was used. The light-scattering instrument was calibrated using pure toluene, assuming a Rayleigh ratio of 9.7810<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup> at 690 nm. An injection volume of 120 µL, a sample concentration of 1–2 g L<sup>-1</sup>, a column temperature of 35 °C, and a THF flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup> were applied. SEC analysis was performed on a high resolution column set from PSS (SDV 5 µm 10<sup>6</sup> Å, SDV 5 µm 10<sup>5</sup> Å, SDV 5 µm 1000 Å). TGA was measured using a Mettler Toledo TGA1 at a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup>. The XPS investigations were performed on a PHI 5000 spectrometer with a monochromatic AlK<sub>α</sub> radiation (*hν* = 1486.7 eV). The diameter of the X-ray illuminated



area was 200  $\mu\text{m}$ . The photoelectron spectra were collected at a pass energy of  $E_{\text{pas}} = 23.5$  eV and an electron escape angle of  $\theta = 45^\circ$ . The binding energies were calibrated with respect to the  $\text{Ag}3d_{5/2}$  photoelectron line and the Fermi level of a sputtered Ag foil. Because the samples prepared on paper were not electronically conductive, a neutralizer equipped with a low voltage electron gun and a floating ion gun generating a low energy ion beam was used to compensate the sample charge. Additionally, the measured photoelectron spectra were referred to the  $\text{C}1s$  photoelectron emission of the C–C bond ( $E_b = 284.5$  eV). For the nanoscale morphological analysis of the paper samples (see supplementary data Fig. S9) we used the peak force tapping mode of an atomic force microscope (Dimension Icon, Bruker AXS, Santa Barbara, CA). A maximum tip-sample force of 15 nN was applied using a NSC-14 cantilever with a nominal resonance frequency  $f = 160$  kHz, a force constant  $k = 5$  N/m and a tip radius  $r = 8$  nm purchased from Nanoandmore (Wetzlar, Germany). These  $(1.5 \times 1.5) \mu\text{m}^2$  images were taken with a lateral resolution of  $512 \times 512$  pixel at a scan rate of 2 Hz. For the Kelvin probe force microscopy measurements and charging experiments, we used a Cypher (Asylum Research, Santa Barbara, CA) atomic force microscope in combination with conductive cantilevers of the type ASYELEC-01 from the same company. These cantilevers were characterized by a nominal spring constant of  $k = 2$  N/m, fundamental resonant frequency of  $f = 70$  kHz, and a tip radius of  $r = 30$  nm. Charging experiments were performed by applying a constant dc voltage of  $\pm 2$  V to the conductive tip and scanning a  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  area with 256 lines at a scan rate of 2 Hz on single paper fibers in contact mode applying a constant tip-surface force of  $F_{\text{ts}} \approx 20$  nN. Subsequently, the charge pattern of a total area of  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  was acquired around the charged area in standard KPFM mode. To this end, the tip was lifted 10 nm off the surface after each topographical scan line (tapping mode, relative amplitude set point 80%) equidistantly following the same trace. Here potential images with a lateral resolution of 256  $\times$  256 pixel were taken at 2 Hz scan rate. Topography images were 1st-order flattened to remove sample drift and tilt. The surface potential images, however, reflected the raw data. The potential signals show the local distribution of charges at or close to the sample surface. Because the substrate was insulating, the potential offset was arbitrary. The static contact angle (CA) was measured using the sessile-drop method with a Contact Angle System DataPhysics OCA 15 EC using 4  $\mu\text{l}$  droplets of deionized water. The measurements were conducted in a controlled climatic chamber at  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  and a relative humidity of 40%. CAs were determined geometrically using the SCA20 software by aligning a tangent from the surficial contact point along the droplets surface in the droplet profile. Capillary water absorption rise tests were conducted in a controlled climatic chamber at  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  and a relative humidity of 40% with deionized water.

### 3. Results and discussion

Surface-initiated ATRP (SI-ATRP) of 2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocenecarboxylate (FcMA) monomer **2** was carried out after functionalizing the filter discs with 3-(2-bromoisobutyrate)propyl trichlorosilane as ATRP initiator **1** (Fig. 1 refer to experimental section). It has been reported that absolute values for polymer molar masses of PFcMA differ from those values obtained by using size-exclusion chromatography (SEC) vs. polystyrene (PS) standards. Therefore, SEC measurements equipped with a multi-angle laser light scattering detector (SEC-MALLS) were carried out. Moreover, immobilized PFcMA chains were shown to feature comparable molar masses and polydispersity index values,  $\bar{D}$ , as PFcMA homopolymers obtained by the addition of sacrificial ATRP

initiator to the reaction vessel [42,44]. Free PFcMA chains from solution featured a molar mass of  $16800 \text{ g mol}^{-1}$  and a polydispersity index value of  $\bar{D} = 1.19$  proving good control over the polymerization (see results on SEC as supplementary data Fig. S1). After careful and repeated cleaning of the filter discs, the paper substrates featured a yellow colour giving a first hint for a successful immobilization of PFcMA metallopolymer.

Before we turn to the characterization of the functionalized paper substrates, the oxidation of the ferrocene-containing polymers is described (Fig. 2).

For this purpose, iron(III) chloride was used as oxidation reagent as it was shown that  $\text{FeCl}_3$  is capable of oxidizing the ferrocene moieties very efficiently [12,36]. Noteworthy, the choice of organic solvents for ferrocene oxidation experiments is crucial due to a tremendous change of the solubility of the polymer. For the reduced ferrocene state, PFcMA is well soluble in organic solvents (e.g. THF, methylene chloride), while in the oxidized ferrocenium state, the polymer is better soluble in even more polar solvents. A good compromise in which both polymers - bearing the ferrocene or the ferrocenium motif - can be dissolved is acetonitrile. Importantly, the organic solvent should neither affect the paper structure nor the surface polarity of the fibers, which would result in different contact angle values or different results on capillary water absorption rise tests. These investigations will be described in the ensuing sections. Therefore, all oxidation experiments were carried out in acetonitrile. The rinsed polymer-cellulose substrates were placed into a reaction vessel followed by the addition of  $\text{FeCl}_3$ . After thorough and repeated rinsing with THF and water, the yellow colour changed to a greenish colour giving a first hint of the presence of ferrocenium-containing polymers.

In the following, scanning electron microscopy (SEM) in combination with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of the PFcMA-containing paper substrates and the oxidized functionalized paper substrates were carried out. In Fig. 3, SEM images (topography and cross-section) of the original paper disc (A, B), SEM images of the PFcMA-containing sample after SI-ATRP of FcMA and after applying the purification protocols (C, D), and SEM images of the oxidized paper substrate (E, F) are compiled.

It can be concluded from these images (Fig. 3), that treatment of the paper substrates with the applied conditions comprising treatment with organic solvents, purification protocols, drying followed by treatment with oxidation reagent did not affect the entire paper structure. However, one could not distinguish between the reference sample, the PFcMA-functionalized sample, and the oxidation reagent treated sample with respect to a successful polymer modification. On one hand, corresponding EDX spectra for the PFcMA-containing samples (supplementary data Fig. S2 and Fig. S3 for the PFcMA-containing substrate and the oxidized substrate, respectively) clearly revealed an increase of the iron signals which is a first evidence for successful polymer modification of the cellulose fibers. Moreover, EDX spectra for different positions of the cross-sections of the paper substrates did not reveal different amounts of iron. From this result it can be concluded that the PFcMA is homogeneously distributed in the paper substrate. Thermogravimetric analysis (TGA) of the ferrocene-containing paper substrates revealed a different sample degradation behavior compared to the reference paper disc (supplementary data Fig. S4). In the case of the reference paper, a distinct degradation of the material occurred at approximately  $320 \text{ }^\circ\text{C}$ . In the case of (oxidized and reduced) polymer-modified paper substrates, degradation already began at about  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , which is an additional evidence for successful polymer modification obtained with the SI-ATRP protocols. Interestingly, while the residual mass was too low for the calculation of the amount of grafted polymer chains, the residual voluminous material featured a vibrant orange colour

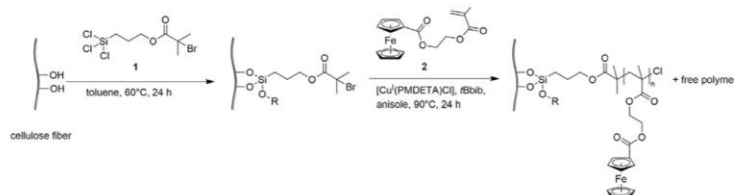


Fig. 1. Surface-initiated polymerization of FcMA 2 from the surface of a cellulose fiber after functionalization with the ATRP initiator 1.

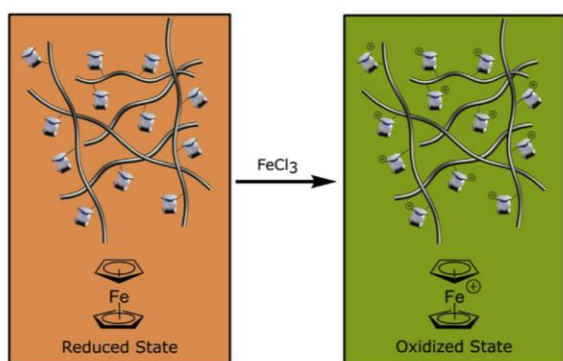


Fig. 2. Simplified scheme the oxidation of PFcMA-modified cellulose fibers (orange) yielding ferrocenium-containing paper samples (green) after treatment with iron(III) chloride as oxidation reagent. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

preceramic polymers [45,46], this result will pave the way for the preparation of paper-derived and paper-templated porous inorganic materials, which will be part of a future work.

In order to gain more insights into the oxidation state of the ferrocene-containing polymers immobilized at the paper substrates before and after oxidation, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was carried out. While the XPS survey spectra of the PFcMA-containing paper substrate and the same sample after treatment with oxidation reagent demonstrated the similar chemical composition (see [supplementary data Fig. S8](#)), Fe2p photoemission spectra evidence the presence of different oxidation states for the two samples (Fig. 4). The oxidized PFcMA-sample (Fig. 4, top) revealed the Fe2p<sub>3/2</sub> photoelectron emission at 710.5 eV accompanied by the satellite structure at 718.5 eV. The energy difference between the main Fe2p<sub>3/2</sub> photoelectron signal and the S satellite peak of ~8 eV, as well as the Fe2p<sub>3/2</sub> peak binding energy evidence the iron(III) oxidation state in the oxidized PFcMA-sample, similar to that for trivalent iron oxides [47]. In contrast, the pristine PFcMA-sample clearly exhibits the two different chemical

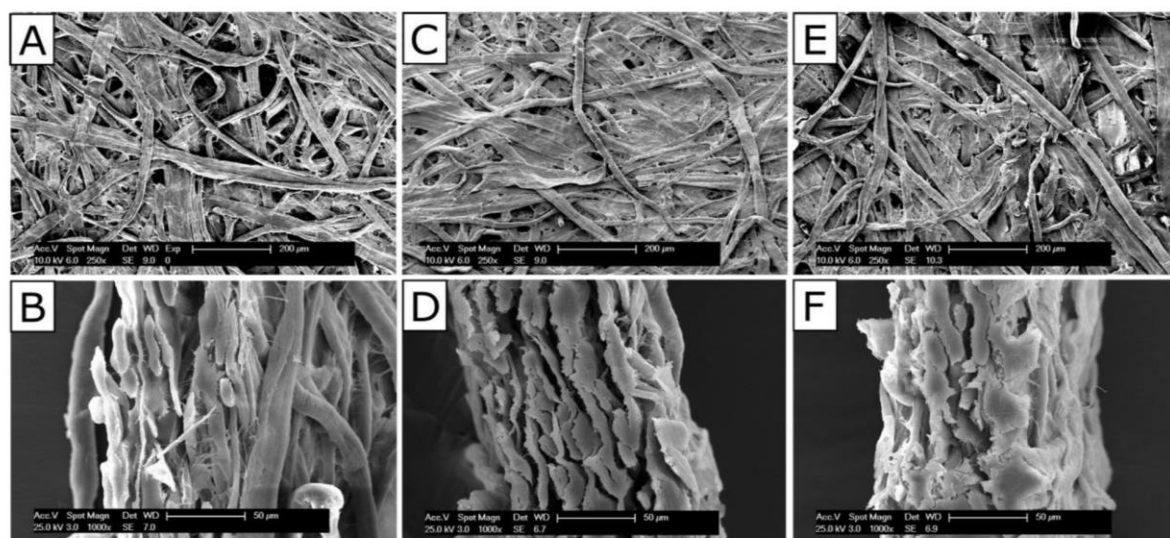


Fig. 3. Topography SEM images (top) and corresponding cross-sections of the original paper disc (A, B), the PFcMA-containing sample (C, D), and the oxidized PFcMA-containing sample (E, F). In the case of the topography images (top), the scale bars correspond to 200 µm, while the scale bars for the cross-section images correspond to 50 µm.

([supplementary data Fig. S5](#)). Moreover, SEM and EDX measurements on this residual orange material are given as [supplementary data Fig. S6 and Fig. S7](#). From these results it can be concluded, that predominantly iron oxide species were obtained. Because ferrocene-containing polymers are promising candidates as

states (Fig. 4, bottom). The Fe2p<sub>3/2</sub> photoelectron emission at 708.2 eV can be ascribed to ferrocene with the iron(II) state [48], whose binding energy fits well to our finding. It is expected that Fe2p<sub>3/2</sub> photoemission of divalent iron exhibits the satellite structure S at 4–5 eV higher binding energy [48]. Therefore, the satellite



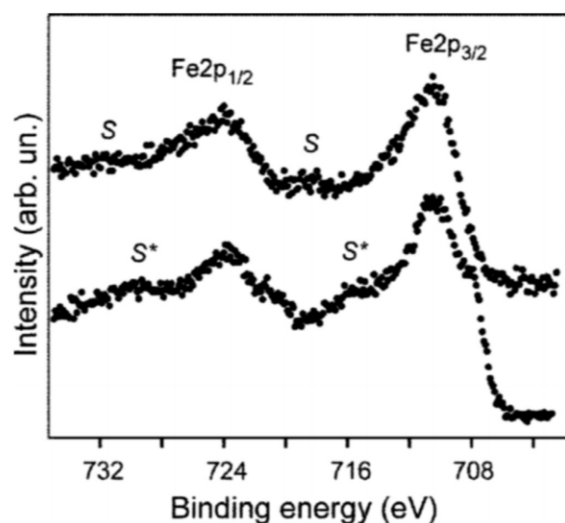


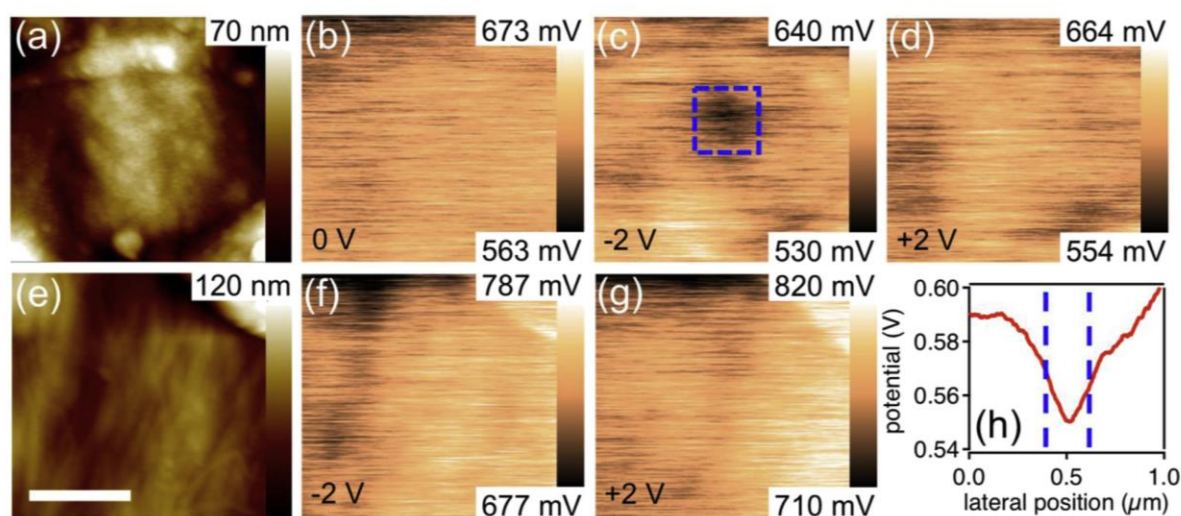
Fig. 4. Fe2p photoelectron spectra of the oxidized PFcMA-containing paper substrate after treatment with oxidation reagent (top) and of the PFcMA-containing sample prior to oxidation of the ferrocene moieties (bottom).

of the pristine PFcMA is hidden under another intensive Fe2p<sub>3/2</sub> photoelectron line which is centered at 710.5 eV. In spite of this value coincides with the binding energy of trivalent Fe in the oxidized PFcMA (see Fig. 4, top), the satellite structure S<sup>\*</sup> occurring at ~5 eV from the main photoemission (Fig. 4, bottom) is a sign of the existence of iron in the divalent oxidation state rather than the trivalent one. Therefore, the Fe2p<sub>3/2</sub> photoelectron emission at 710.5 eV in the pristine PFcMA is ascribed to oxidized iron in divalent state.

To assess the variations of surface charges or oxidation states of this *smart paper*, Kelvin probe force microscopy (KPFM) [49] was used. KPFM is a standard technique to detect the local contact potential difference between the conductive tip and sample surface with a high spatial resolution. Imaging is carried out in a two-pass technique to measure topography and electrical properties. After measuring a line in tapping mode, the tip is lifted off the surface to a height of a few nanometers to perform the next line scan above the surface. During lift, tip and surface form a capacitor. An alternating current (ac) voltage with a direct current (dc) offset is applied to the tip. The frequency of the ac voltage is adjusted thus that the resonant oscillation of the cantilever is maintained. The dc voltage is controlled by a feedback loop to minimize the cantilever oscillation. When the dc offset compensates the contact potential or charge difference between tip and sample, the force between both is minimized. Hence, local maps of the surface potential or charge distribution can be acquired by recording the necessary dc voltage at each point. On insulating substrates such as electrets the KPFM signal corresponds to the distribution charges trapped at or close to the surface. With the help of the AFM also charges can be written using conductive cantilevers [50,51]. To this end, the tip is brought into mechanical contact with the sample surface, while a dc voltage is applied to the cantilever. Recently Song et al. demonstrated that writing patterns by AFM assisted electrochemical dip pen lithography with a NaClO<sub>4</sub> electrolyte “ink” is feasible using redox active multilayers fabricated in a layer-by-layer process from polycationic and polyanionic poly(ferrocenylsilane)s [52]. In our setup, however, the electrons necessary for the redox reaction of ferrocene/ferrocenium are either transferred by direct contact of the tip and the

molecules or through a water meniscus formed between the tip and the paper fiber under ambient conditions. In order to gain insights into the direct switchability of the ferrocenium to ferrocene within this study, KPFM measurements of the bulk samples were carried out. For this purpose, we conducted a local charging experiment on an oxidized ferrocene-functionalized paper substrate and on the corresponding reference sample (Fig. 5). On both samples, we searched for single paper fibers and located the conductive AFM tip on top of it. The 1 × 1 μm<sup>2</sup> topography images of the functionalized paper and the reference sample were characterized by a root-mean-square roughness of 16 nm (Fig. 5a) and 19 nm (Fig. 5e), respectively. The differences between the minimum and maximum height values within these areas, however, were 111 nm and 137 nm. This proves the rough nature of the paper substrate, even on single fibers. Initially, we observed no remarkable variations in the surface potential at the same area of the oxidized ferrocene functionalized paper by conducting KPFM (see Fig. 5b). Then, a 200 × 200 nm<sup>2</sup> area in the middle of the observed region was scanned in contact mode, first with −2 V and then +2 V applied to the conductive tip. In-between and afterwards 1 × 1 μm<sup>2</sup> surface potential images were created. As it can be clearly seen in Fig. 5c, the negative tip-voltage lowered the measured potential of the pre-oxidized ferrocene functionalized fiber by approximately 40 mV with respect to the surrounding/unaffected area (see blue frame Fig. 5c and cross-sectional profile averaged over 30 lines drawn through the middle of the charged area, Fig. 5h). Note, that there was a slight sample drift between Fig. 5b and c. Scanning the charged area with a tip-voltage of +2 V re-established the initial state of the surface potential of the oxidized sample (Fig. 5d). The process is completely reversible because no charge pattern was visible after scanning the charged area with a tip voltage of +2 V. For comparison, we conducted the same charging procedure on the reference sample. No remarkable contrast was found in the KPFM surface potential images neither after scanning a 200 × 200 nm<sup>2</sup> area with −2 V (Fig. 5f) nor after scanning with +2 V tip voltage (Fig. 5g). Additionally, no influence of the topography images was measured in both patterning experiments. The fact that contrast formation was only observed on the ferrocenium brushes can be attributed to electrons transferred from the tip directly to the iron atoms in the ferrocenium containing brushes. This observation also confirms the concept that the polymer brushes are not affected by the applied voltage while the ferrocene/ferrocenium groups enable the charge transfer. Surprisingly, when applying a voltage of only −1 V to the tip while scanning the fiber, no influence of the surface potential was observed afterwards by KPFM. Apparently, the threshold voltage for the redox reaction of ferrocene/ferrocenium differs from that of a cyclic voltammetry experiment [53]. The reason is the difference in the experimental setup of both methods. For the AFM characterization, we fixed a small piece of the paper sample on top of a metal disc using double faced adhesive tape, which resulted in a gap between the tip (top electrode) and the metal disc (counter electrode) larger than 100 μm without supporting electrolyte in-between. Consequently, there is a large voltage drop through this setup and a rather large tip potential was required to trigger the redox response.

To determine the surface wettability of a sample, measurement of the water contact angles (CA) is a reliable method [14,15]. Noteworthy, it is known that pores of a paper substrate do not necessarily have to be completely blocked in order to change the surface wettability. Already the functionalization with small tenside-like molecules, such as Alkyl ketene dimer led to a drastic change of the interfacial polarity of the fibers. Shen et al., for example, have shown that functionalization with such Alkyl ketene dimer (Wax 88 konz, BASF), led to a change of the sheet–liquid contact area and on the contact angles due to a significant change of



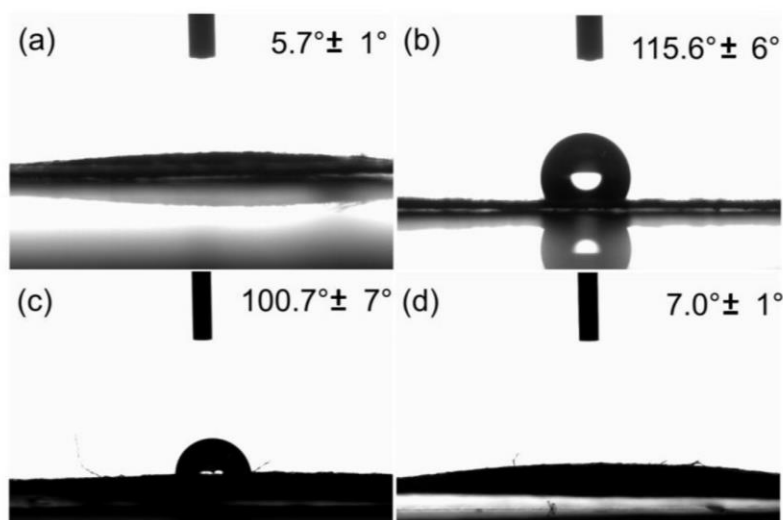
**Fig. 5.** Local electrochemical experiment performed on an oxidized ferrocene-functionalized paper (top row, (a)–(d)) and the reference sample (bottom row, (e)–(g)). Both samples are characterized by a high roughness in the topography images ((a) and (e)). The surface potential of the oxidized ferrocene functionalized paper shows no contrast before charging a  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  area (b), a dark region after applying  $-2 \text{ V}$  (c) and no contrast after applying  $+2 \text{ V}$  (d). A blue frame in (c) highlights the charged area. There was no influence of the surface potential by the electric field on the reference sample ((f)–(g)). A reduction of the measured potential of approximately  $40 \text{ mV}$  was the consequence of applying a voltage of  $-2 \text{ V}$  on the oxidized ferrocene-functionalized paper (h). Note that there are differences in the scale of the colour bars due to floating of the average surface potential. The distance between the maximum and minimum colour bar values, however, was set to a constant range of  $110 \text{ mV}$  to insure comparability. The scale bar of the images is  $400 \text{ nm}$ . (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the surface free energy of the paper substrate [54,55].

In our study, CA measurements of the reference paper disc, ATRP-initiator-functionalized, and ferrocene-containing substrates before and after oxidation were performed in a climate chamber using droplets of deionized water (see experimental section). The CAs of the functionalized and original paper substrates were measured at ten different positions (Fig. 6). Note, in initial studies we performed static sessile-drop measurements in order to get a first insight of the surface-characteristics, however, in order to

obtain a more quantitative picture dynamic measurements are being carried out and will be reported in future communications.

As expected, the original paper substrate revealed low CA values of  $5.7^\circ \pm 0.6^\circ$  due to its high polarity and porosity. Functionalization of the paper substrate with the trichlorosilane ATRP initiator **1** led to an increase to  $116^\circ \pm 6.2^\circ$  proving the successful fiber modification with this hydrophobic compound. Polymer modification of the paper substrate with PFcMA by SI-ATRP and after applying the purification protocol revealed only a slight change of the CA values,



**Fig. 6.** Contact angles obtained for the original paper substrate (a), ATRP-initiator functionalized paper substrate (b), PFcMA-grafted paper substrates (c) and oxidized PFcMA-grafted paper (d).



i.e.  $101^\circ \pm 7.4^\circ$ . Remarkably, treatment of the PFcMA-modified paper substrate in acetonitrile with iron(III) chloride and after applying the purification protocols led to a decrease of the CA values down to  $7^\circ \pm 0.6^\circ$  close to the values obtained for the reference paper sample. In other words, the surface polarity can be efficiently switched by chemical means from a rather hydrophobic state to a hydrophilic state.

In general, microfluidic devices formed by hydrophobic/hydrophilic segments on filter paper substrates can be used to split fluids and to transport them to biological or chemical sensing areas on paper substrates [56–58]. Thus, to show the potential of our functional papers for instance in fields of redox-mediated microfluidic devices, capillary rise tests with water were performed. For this purpose, the vacuum-dried (functional) paper discs were placed into a beaker containing millipore water in a climate room. The results of these tests are compiled in Fig. 7. First it can be seen that the rise of the water front follows a  $t^{1/2}$  dependency, independent whether the immobilized polymer is in an oxidized or reduced state, which is typical for a static viscous capillary flow [59]. At large times a deviation from this dependency can be explained by a loss of fluid through evaporation at ambient conditions. From a comparison of the rise time evolution of the reference paper substrate (black line), the PFcMA-modified paper discs (green line), and finally the oxidized PFcMA-containing paper substrate (red line) the effect of switching the redox state of ferrocene moieties on the flux of water can be observed. It can be concluded, that after oxidizing the PFcMA-containing paper substrate, a remarkably higher polarity of the paper substrate could be obtained through a convenient treatment with iron(III) chloride. Importantly, the original reference paper was not affected by the organic solvent and oxidation reagents used (see supplementary data Fig. S10).

In order to address the reversibility of the ferrocene/ferrocenium oxidation states, the oxidized PFcMA paper substrates were treated with ascorbic acid in different solvents and solvent mixtures (i.e. water, THF, acetonitrile). Previously described results on PFcMA brushes attached at silica wafers, silica particles or at the surface of organic nanoparticles revealed the possibility for switching the ferrocene moieties to polar ferrocenium-containing polymers in a reversible manner [6,41,42]. However, in the case

of paper as substrate reduction of the ferrocenium moieties to ferrocene using ascorbic acid could not be evidenced by contact angle measurements. After treatment with ascorbic acid, values for the contact angles were approximately the same as the values prior to the reduction reagent treatment. Therefore, we used decamethylcobaltocene ( $\text{Cp}^*_2\text{Co}$ ) as reducing agent, which has been successfully used for the reduction of other metallopolymer [60,61]. In order to prove that the paper substrate and the ATRP initiator were not affected by  $\text{Cp}^*_2\text{Co}$  treatment, we treated the initiator-functionalized paper substrate (Fig. 6b) with the reducing reagent in chloroform. After purification by repeated rinsing with THF, water, and chloroform, an average contact angle value of  $116.6^\circ$  was obtained, which is comparable to the initiator-functionalized paper substrate. This experiment evidences that  $\text{Cp}^*_2\text{Co}$  did neither harm the ATRP initiator nor the paper substrate. Noteworthy, treatment of the oxidized PFcMA paper substrate (Fig. 6c) with  $\text{Cp}^*_2\text{Co}$  led to an average CA value of  $91.9^\circ$  (Fig. S11) which evidences the reversible redox-switching capability of ferrocenium-modified paper substrates. The slightly lowered CA value compared to the PFcMA-grafted paper substrate ( $100.7^\circ$ ) is assumed to be an effect of the increased salt contact after oxidation and reduction of the ferrocene-containing polymers as previously described [41].

#### 4. Conclusion

In conclusion, a facile and scalable method for the functionalization of commercially available paper substrates with a ferrocene-containing polymer, i.e. poly(2-(methacryloyloxy)ethyl ferrocene-carboxylate) (PFcMA) was developed that relies on surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) protocols. Control over polarity and thus switchability of the stimulus-responsive paper substrate could be achieved with chemical oxidation and reduction reactions with iron(III) chloride or decamethylcobaltocene ( $\text{Cp}^*_2\text{Co}$ ). Both, contact angle measurements and capillary rise tests revealed an efficient redox-mediated switching behavior and a high degree of flux control of water in the pore space. The facile control over the wettability and functionality of the attached stimulus-responsive polymers thus has the potential to pave the way for a powerful generic platform, which allows for advanced applications in the fields of smart paper and microfluidics based on redox control.

#### Acknowledgments

M. G. and S. V. thank the Evangelisches Studienwerk Villigst and Max-Buchner-Foundation for partial financial support of this work.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.01.065>.

#### References

- [1] T.P. Russell, Surface-responsive materials, *Science* 297 (2002) 964–967.
- [2] S. Minko, Responsive polymer brushes, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 46 (2006) 397–420.
- [3] T. Chen, R. Ferris, J. Zhang, R. Ducker, S. Zauscher, Stimulus-responsive polymer brushes on surfaces: transduction mechanisms and applications, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 94–112.
- [4] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, Polymer brushes via surface-initiated controlled radical polymerization: synthesis, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.* 109 (2009) 5437–5527.
- [5] V. Mittal, Synthesis of environmentally responsive polymers by atom transfer radical polymerization: generation of reversible hydrophilic and hydrophobic surfaces, *Polymers* 2 (2010) 40–56.

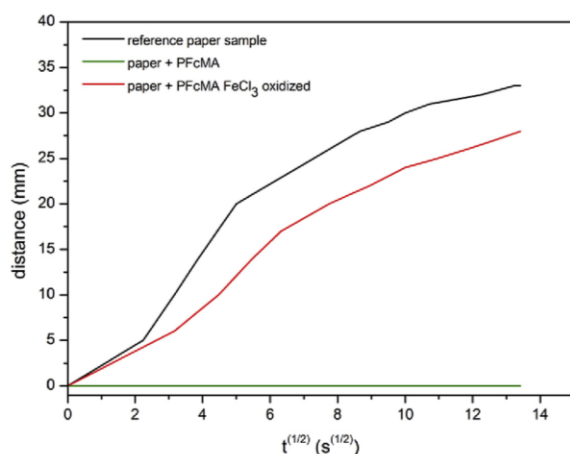


Fig. 7. Capillary rise tests with water for the original paper substrate (black), ATRP-initiator and PFcMA-modified paper substrate (green), and the oxidized PFcMA-containing substrate (red). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)



- [6] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, M. Rehahn, Reversible activity modulation of surface-attached grubbs second generation type catalysts using redox-responsive polymers, *Macromolecules* 46 (2013) 4255–4267.
- [7] H. Schenderlein, A. Voss, R.W. Stark, M. Biesalski, Preparation and characterization of light-switchable polymer networks attached to solid substrates, *Langmuir* 29 (2013) 4525–4534.
- [8] W. Sun, S. Zhou, B. You, L. Wu, A facile method for the fabrication of superhydrophobic films with multiresponsive and reversibly tunable wettability, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3146–3154.
- [9] F. Shi, Y. Song, J. Niu, X. Xia, Z. Wang, X. Zhang, Facile method to fabricate a large-scale superhydrophobic surface by galvanic cell reaction, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1365–1368.
- [10] C.L. Feng, Y.J. Zhang, J. Jin, Y.L. Song, L.Y. Xie, G.R. Qu, L. Jiang, D.B. Zhu, Reversible wettability of photoresponsive fluorine-containing azobenzene polymer in Langmuir-Blodgett Films, *Langmuir* 17 (2001) 4593–4597.
- [11] Y. Pei, J. Travas-Sejdic, D.E. Williams, Reversible electrochemical switching of polymer brushes grafted onto conducting polymer films, *Langmuir* 28 (2012) 8072–8083.
- [12] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B.N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunen, Polymer-modified mesoporous silica thin films for redox-mediated selective membrane gating, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 1591–1601.
- [13] M. Janko, M. Jocher, A. Boehm, L. Babel, S. Bump, M. Biesalski, T. Meckel, R.W. Stark, Cross-linking cellulosic fibers with photoreactive polymers: visualization with confocal raman and fluorescence microscopy, *Biomacromolecules* 16 (2015) 2179–2187.
- [14] B. Xin, J. Hao, Reversibly switchable wettability, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 769–782.
- [15] J. Drelich, E. Chibowski, D.D. Meng, K. Terpilowski, Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials, *Soft Matter* 7 (2011) 9804–9828.
- [16] H. Olsson, G. Nyström, M. Stromme, M. Sjödin, L. Nyholm, Cycling stability and self-protective properties of a paper-based polypyrrole energy storage device, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 869–871.
- [17] L. Xie, G. Yang, M. Mäntysalo, F. Jonsson, A system-on-chip and paper-based inkjet printed electrodes for a hybrid wearable bio-sensing system, *IEEE EMBS* (2012) 5026–5029.
- [18] D. Tobjork, R. Osterbacka, Paper electronics, *Adv. Mater.* 23 (2011) 1935–1961.
- [19] K. Abe, K. Kotera, K. Suzuki, D. Citterio, Inkjet-printed paperfluidic immunochemical sensing device, *Anal. Bioanal. Chem.* 398 (2010) 885–893.
- [20] V. Leung, A.-A.M. Shehata, C.D.M. Filipe, R. Pelton, Streaming potential sensing in paper-based microfluidic channels, *Colloids Surf. A* 364 (2010) 16–18.
- [21] R.C. Advincula, SIP from NP surfaces, *J. Dispers. Sci. Technol.* 24 (2003) 343–361.
- [22] M. Mazurewski, K. Sondergeld, J. Elbert, C.J. Kim, J. Li, H. Frielinghaus, M. Gallei, B. Stühn, M. Rehahn, Polystyrene brushes on fully deuterated organic nanoparticles by surface-initiated nitroxide-mediated radical polymerization, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 1094–1106.
- [23] D.J. Siegwart, J.K. Oh, K. Matyjaszewski, ATRP in the design of functional materials for biomedical applications, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 18–37.
- [24] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, Controlled/living radical polymerization: features, developments, and perspectives, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 93–146.
- [25] A. Carlmark, E.E. Malmström, ATRP grafting from cellulose fibers to create block-copolymer grafts, *Biomacromolecules* 4 (2003) 1740–1745.
- [26] A. Carlmark, E. Malmström, Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers at ambient temperature, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 900–901.
- [27] D. Roy, J.T. Guthrie, S. Perrier, Graft polymerization: grafting poly(styrene) from cellulose via reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization, *Macromolecules* 38 (2005) 10363–10372.
- [28] S. Eyley, S. Shariki, S.E. Dale, S. Bending, F. Marken, W. Thielemans, Ferrocene-decorated nanocrystalline cellulose with charge carrier mobility, *Langmuir* 28 (2012) 6514–6519.
- [29] E. Lallana, N. Tirelli, Oxidation-responsive polymers: which groups to use, how to make them, what to expect from them (biomedical applications), *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 143–158.
- [30] D.A. Foucher, B.-Z. Tang, I. Manners, Ring-opening polymerization of strained, ring-tilted ferrocenophanes: a route to high molecular weight poly(ferrocenyldimethylsilanes), *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 6246–6248.
- [31] C.G. Hardy, L. Ren, J. Zhang, C. Tang, Side-chain metallocene-containing polymers by living and controlled polymerizations, *Isr. J. Chem.* 52 (2012) 230.
- [32] A.S. Abd-El-Aziz, E.A. Strohm, Transition metal-containing macromolecules: En route to new functional materials, *Polymer* 53 (2012) 4879–4921.
- [33] M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, Redox-responsive self-healing materials formed from host–guest polymers, *Nat. Commun.* 2 (2011) 511.
- [34] A. Akhouri, L. Bromberg, T.A. Hatton, Redox-responsive gels with tunable hydrophobicity for controlled solubilization and release of organics, *Appl. Mater. Interf.* 3 (2011) 1167–1174.
- [35] D.P. Puzzo, A.C. Arsenault, I. Manners, G.A. Ozin, Electroactive inverse opal: a single material for all colors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 943–947.
- [36] D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C.G. Schäfer, B. Stühn, M. Gallei, Redox- and mechano-chromic response of metallopolymer-based elastomeric colloidal crystal films, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 2583–2590.
- [37] Y. Ma, W.-F. Dong, M.A. Hempenius, H. Möhwald, G.J. Vancso, Redox-controlled molecular permeability of composite-wall microcapsules, *Nat. Mat.* 5 (2006) 724–729.
- [38] R.H. Staff, M. Gallei, M. Mazurewski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, Patchy nanocapsules of poly(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release, *ACS Nano* 6 (2012) 9042–9049.
- [39] R.H. Staff, M. Gallei, K. Landfester, D. Crespy, Hydrophobic nanocontainers for stimulus-selective release in aqueous environments, *Macromolecules* 47 (2014) 4876–4883.
- [40] N.L. Abbott, G.M. Whitesides, Potential-dependent wetting of aqueous solutions on self-assembled monolayers formed from 15-(Ferrocenylcarbonyl) pentadecanethiol on gold, *Langmuir* 10 (1994) 1493–1497.
- [41] J. Elbert, M. Gallei, C. Brunen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, Ferrocene polymers for switchable surface wettability, *Organometallics* 32 (2013) 5873–5878.
- [42] M. Mazurewski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, Redox-responsive polymer brushes grafted from polystyrene nanoparticles by means of surface initiated atom transfer radical polymerization, *Macromolecules* 45 (2012) 8970–8981.
- [43] M. Husseman, E.E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D.G. Benoit, J.L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T.P. Russell, C.J. Hawker, Controlled synthesis of polymer brushes by “Living” free radical polymerization techniques, *Macromolecules* 32 (1999) 1424–1431.
- [44] M. Mazurewski, M. Gallei, M. Rehahn, Convenient quantification of accessible surface-attached ATRP initiators and RAFT chain transfer agents on cross-linked polystyrene nanoparticles, *ACS Macro Lett.* 1 (2012) 1362–1366.
- [45] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, Single-source magnetic nanorattles by using convenient emulsion polymerization protocols, *Langmuir* 30 (2014) 1204–1209.
- [46] L. Cao, J.A. Massey, M.A. Winnik, I. Manners, S. Riethmüller, F. Banhart, J.P. Spatz, M. Möller, Reactive ion etching of cylindrical polyferrocenyldimethylsilane block copolymer micelles: fabrication of ceramic nanolines on semiconducting substrates, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 271–276.
- [47] A.F. Takács, M. Neumann, A.V. Postnikov, K. Kuepper, A. Scheurer, S. Sperner, R.W. Saalfrank, K.C. Prince, Electronic structure study by means of x-ray spectroscopy and theoretical calculations of the “Ferric Star” single molecule magnet, *J. Chem. Phys.* 124 (2006), 044503/044501–044508.
- [48] A.B. Fischer, M.S. Wrighton, M. Umaná, R.W. Murray, An x-ray photoelectron spectroscopic study of multilayers of an electroactive ferrocene derivative attached to platinum and gold electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3442–3446.
- [49] M. Nonnenmacher, M.P. Boyle, H.K. Wickramasinghe, Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2921–2923.
- [50] H.O. Jacobs, A. Stemmer, Measuring and modifying the electric surface potential distribution on a nanometre scale: a powerful tool in science and technology, *Surf. Interf. Anal.* 27 (1999) 361–367.
- [51] R.W. Stark, N. Naujoks, A. Stemmer, Multifrequency electrostatic force microscopy in the repulsive regime, *Nanotechnology* 18 (2007).
- [52] J. Song, M.A. Hempenius, H.J. Chung, G.J. Vancso, Writing nanopatterns with electrochemical oxidation on redox responsive organometallic multilayers by AFM, *Nanoscale* 7 (2015) 9970–9974.
- [53] R. Rulkens, A.J. Lough, I. Manners, S.R. Lovelace, C. Grant, W.E. Geiger, Linear oligo(ferrocenyldimethylsilanes) with between two and nine ferrocene units: electrochemical and structural models for poly(ferrocenyldimethylsilane) high polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12683–12695.
- [54] W. Shen, Y. Filonanko, Y. Truong, L.H. Parker, N. Brack, P. Pigram, J. Liesegang, Contact angle measurement and surface energetics of sized and unsized paper, *Coll. Surf. A* 173 (2000) 117–126.
- [55] X. Li, D.R. Ballerini, W. Shen, A perspective on paper-based microfluidics: current status and future trends, *Biomicrofluidics* 6 (2012), 0011301.
- [56] F. Sharifi, S. Ghobadian, F.R. Cavalcanti, N. Hashemi, Paper-based devices for energy applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 52 (2015) 1453–1472.
- [57] K. Yamada, T.G. Henares, K. Suzuki, D. Citterio, Paper-based inkjet-printed microfluidic analytical devices, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 5294–5310.
- [58] A. Böhm, F. Carstens, C. Trieb, S. Schabel, M. Biesalski, Engineering microfluidic papers: effect of fiber source and paper sheet properties on capillary-driven fluid flow, *Microfluid. Nanofluid.* 16 (2014) 789–799.
- [59] K. Hodgson, J. Berg, The effect of surfactants on wicking flow in fiber networks, *J. Coll. Interf. Sci.* 121 (1988) 22–31.
- [60] D.A. Rider, M.A. Winnik, I. Manners, Redox-controlled micellization of organometallic block copolymers, *Chem. Commun.* (2007) 4483–4485.
- [61] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness, *Polym. Chem.* 7 (2016) 1129–1137.

---

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten auf der einen Seite Monomere auf Basis von Ferrocen (Fc) und Cobalt-Sandwich-Verbindungen synthetisiert und in neuartige Polymerarchitekturen mit einheitlichen und engverteilten Molekulargewichten umgewandelt werden. Die metallhaltigen Segmente konnten mit variierenden Strukturelementen, wie Polyisopren (PI), Polystyrol (PS), Poly(2-vinylpyridin) (P2VP) oder Polymethylmethacrylat (PMMA), in die unterschiedlichsten Architekturen überführt werden. Dabei stellten die lebende anionische, wie auch die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) die grundlegenden Polymerisationsmethoden dar. Die Charakterisierung der Materialien mit dem Fokus des strukturgebenden Verhaltens der Polymere gelang mittels bildgebender Methoden und der Durchführung von Streuexperimenten. Auf der anderen Seite gelang darüber hinaus die Beschichtung kommerziell erhältlicher, Cellulose-basierter Substrate mit POSS-, wie auch Fc-haltiger Polymerbürsten durch die oberflächeninitiierte ATRP. Die modifizierten Substrate konnten zudem hinsichtlich der Keramisierung und der reversiblen Benetzbarkeit charakterisiert werden.

Die zuvor synthetisierten, Fc-basierten Monomere Ferrocenylmethylmethacrylat (FMMA), 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS), Vinylferrocen (VFc) und 2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat (FcMA) standen im Fokus der Arbeit. Gleichzeitig konnte auch ein Cyclopentadienyl-Cobalt-Cyclobutadienyl-basiertes Methacrylat (CpCoCbMA) als weiteres metallhaltiges Monomer über eine deutlich verbesserte Syntheseroute hergestellt werden. Die synthetisierten Metallomomere wurden in die unterschiedlichsten Polymerarchitekturen überführt und polymeranalytisch, wie auch mit bildgebenden Methoden und Streuexperimenten charakterisiert.

Die Synthese hochmolekularer, PFMA-haltiger Blockcopolymere wurde in der Literatur bereits für einige Systeme beschrieben, obgleich die Veröffentlichungen meist nur auf die Herstellung und das Verhalten der Blockcopolymere in der Mikrophasenseparation beschränkt waren. In der vorliegenden Arbeit konnte darüber hinaus eine Strategie zur Generierung hochgeordneter und isoporöser Filme mit redoxresponsiven Eigenschaften etabliert werden. Ausgehend von der Polymerisation von Isopren und FMMA konnten mit Hinblick auf die Volumenzusammensetzung der beiden Segmente wohldefinierte Blockcopolymere über die anionische Polymerisation generiert und polymeranalytisch charakterisiert werden. Geordnete nanoskalige Kugel-, Zylinder- und Lamellenmorphologien konnten in der Bulkphase durch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM) von Dünnschnitten und zusätzlichen Kleinwinkel-Röntgenstreuexperimenten (SAXS) nachgewiesen werden. Die PI-Zylinder- und Lamellen-Domänen wurden darauffolgend durch die Reaktion mit Ozon und

---

anschließender Extraktion vollständig aus den dünnen Filmen entfernt. Folglich konnte durch Verwendung der vorgestellten Strategie die Präparation hochgeordneter und poröser Filme basierend auf präkeramischem PFMMA demonstriert werden. Die thermische Überführung in strukturierte Keramiken konnte im Zuge der Arbeit allerdings nicht realisiert werden und bedarf in Zukunft speziell im Hinblick auf geeignete Umwandlungsparameter weiterer Evaluationen. Auf Basis der Reaktion von Ozon mit den im Polyisopren verbleibenden Doppelbindungen konnten zusätzlich modifizierte Papiersubstrate generiert werden, welche zuvor durch einfaches Tauchbeschichten aus einer Lösung mit PI-*b*-PFMMA funktionalisiert worden sind. Die anfangs hydrophoben Eigenschaften der Substrate konnte im Zuge der steigenden Porosität erhöht und nach Oxidation der redoxaktiven Ferroceneinheiten in hydrophile Domänen umgewandelt werden. Die Kombination aus einem metallhaltigen Polymer und einem über die Reaktion mit Ozon abbaubaren Segment konnte hier erstmalig für die Präparation von redoxresponsiven, porösen Materialien auf Basis von Cellulose als Substrat genutzt werden. Die hieraus neu gewonnenen und vielversprechenden Erkenntnisse dienen der weiteren Entwicklung funktionaler, poröser Keramiken und redoxschaltbarer Methoden zur selektiven Separation von Ionen aus wässrigen Lösungen.

Im Vergleich zu den beschriebenen, klassischen Diblockcopolymeren ist die Anzahl möglicher mikrophasenseparierter Strukturen in der Bulkphase bei Triblockterpolymeren bedingt durch das dritte Blocksegment um ein Vielfaches erhöht. Hiermit einhergehend steigt allerdings auch die Komplexität der erhaltenen Morphologien. Definierte und hinsichtlich ihrer Molmassen engverteilte, lineare ABC und CBABC Tri- und Pentablockterpolymere basierend auf PS (A), PFS (B) und einem variierenden dritten Segment (C) aus PMMA oder P2VP konnten über die sequentielle anionische Polymerisation realisiert werden. Wie am Beispiel der synthetisierten Triblockterpolymere gezeigt, konnten für diese Systeme neue, geordnete Strukturen in der Bulkphase erhalten werden. Die hohe Komplexität der möglichen Morphologien wurde speziell am Beispiel von PS-*b*-PFS-*b*-P2VP deutlich. Zylinder von PS in einer Matrix aus P2VP und PFS-Kugeln an der Grenzfläche konnten für das Triblockterpolymer nachgewiesen werden. Des Weiteren wurden im Inneren eines jeden PS-Zylinders noch zusätzliche PFS-Domänen beobachtet. Für beide synthetisierten Pentablockterpolymere wurden im Vergleich dazu feinere Morphologien nachgewiesen. Eine Phasenseparation zwischen allen beteiligten Blocksegmenten wurde allerdings nicht beobachtet. Bedingt durch die ausgeprägte Fähigkeit zur Kristallisation von PFS sollen die hergestellten Polymere in weiteren, zukünftigen Studien zur Bildung komplexer Strukturen in Lösung genutzt werden.<sup>[279]</sup> Darüber hinaus stellen die besonders für Metallopolymere neuen Morphologien einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis der Triblockterpolymere und deren Strukturen in der Festphase dar, die speziell im



---

Bereich der Nanolithographie Verwendung finden können.

Im Rahmen der Blockcopolymerarchitekturen auf Basis von Ferrocen konnte ferner die erfolgreiche Synthese von Polymerbürsten mit lateral angebundenen PVFc oder PFS über eine *Grafting-to*-Strategie gezeigt werden. Auf Basis eines über die anionische Polymerisation synthetisierten PS-*b*-PI gelang die Umwandlung der zu Hydrosilylierungsreaktionen befähigten 1,2-Polyisopren-Einheiten in Chlordimethylsilyl-Gruppen. Das funktionalisierte PI-Rückgrat wurde daraufhin mit zuvor über die anionische Polymerisation hergestellten und noch aktiven PVFc- und PFS-Ketten postmodifiziert. Durch Verwendung dieser Syntheseroute konnten die Molekulargewichte der PS-*b*-PI-Vorläufer in den gezeigten Beispielen auf über  $200 \text{ kg mol}^{-1}$  verdoppelt und so Volumenanteile der funktionalen Seitenketten von etwa 40 % erreicht werden. Für die klassische sequentielle anionische Polymerisation von bspw. PVFc sind solche Ergebnisse noch unbekannt, sodass die gezeigte Strategie eine interessante Alternative zur Synthese hochmolekularer Polymerarchitekturen darstellt. Zusätzlich zu den synthetischen und polymeranalytischen Aspekten der Polymerbürsten konnten darüber hinaus durch die Mikrophasenseparation, ähnlich zu den linearen Blockcopolymeren, geordnete Morphologien erhalten werden.

Nach optimierter Monomersynthese konnten neben den Fc-basierten Polymerarchitekturen auch neutrale, cobaltbasierte Polymethacrylate (Poly(CpCoCbMA)) sowohl über die thermische und freie radikalische Polymerisation als auch über die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Atomtransfer mit hohen Molekulargewichten hergestellt werden. Des Weiteren konnte ein reversibles Reduktions- und Oxidationsverhalten der Polymere nachgewiesen werden, sowie auch die Bildung magnetischer Cobaltoxide nach thermischer Behandlung unter Stickstoffatmosphäre. Erstmals gelang über die ATRP die Synthese von Blockcopolymeren vom Typ PMMA-*b*-P(CpCoCbMA), sowie deren Charakterisierung. Zudem wurde der redoxresponsive Charakter der cobalthaltigen Blockcopolymere durch Bildung mizellarer Strukturen nach chemischer Oxidation und Reduktion durch TEM-Aufnahmen bestätigt. Speziell im Hinblick auf die im Vergleich zu Fc-basierten Polymere mit weitaus geringerer Aufmerksamkeit bedachten cobalthaltigen Polymere stellt diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis dieser Klasse an Metallopolymeren dar.

Neben den metallhaltigen Blockcopolymerarchitekturen konnten im Zuge der Arbeit durch Anwendung der oberflächeninitiierten ATRP Cellulose-basierte Substrate mit Polymethacrylaten und lateral gebundenen Silsesquioxanen oder Ferrocenen funktionalisiert werden. Im Fall der Poly(3-(Methacryloxypropyl) heptaisobutyl-T8-silsesquioxan) (MAPOSS)-modifizierten Substrate gelang nach thermischer Behandlung bei  $600^\circ\text{C}$  unter verschiedenen Atmosphären die Umwandlung in karbonisierte Materialien. Dieser Befund unterscheidet sich

---

deutlich von den Ergebnissen der thermischen Umwandlung der Substrate bei 1600 °C unter Stickstoffatmosphäre. Hierbei konnten beachtenswerterweise sphärische, siliziumangereicherte Domänen auf den karbonisierten Fasern beobachtet werden. Hinsichtlich der auf den Papieren immobilisierten PFCMA-Bürsten gelang nach thermischer Behandlung bis 600 °C die Umwandlung der Substrate in eisenoxidhaltige Materialien. In den Arbeiten der PFCMA-modifizierten Papieren konnte zudem die redoxvermittelte Schaltbarkeit der Benetzung durch chemische Oxidation und Reduktion visuell demonstriert werden. So gelang bedingt durch den redoxresponsiven Charakter der Ferroceneinheiten die reversible Steuerung zwischen hydrophoben und hydrophilen Zuständen der porösen Cellulosesubstrate. Die Erkenntnisse der oberflächenimmobilisierten Polymersubstrate können als Plattform für mögliche Anwendungen im Bereich der „smarten“ oder keramischen Papiere oder als Energiespeicher- und Sensorikmaterialien angesehen werden.

Wie in der Aufgabenstellung dargestellt, gelang im Zuge dieser Arbeit zusammengefasst die Synthese einer Vielzahl neuartiger, hochmolekularer Blockcopolymerarchitekturen mit metallbasierten Segmenten, sowie deren ausgiebigen Charakterisierung. Aufschlussreiche Eigenschaften bedingt durch die Kombination von porösen Materialien und redoxresponsiven Polymeren oder auch faszinierende Morphologien auf der Nanometerskala konnten hierbei aufgedeckt werden. Im Kontext der Nanotechnologie konnte das Potential metallhaltiger Polymere mit ihren vielfältigen Eigenschaften aufgezeigt und zudem Impulse für maßgeschneiderte Materialien geliefert werden. Gleichzeitig leisten die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Erkenntnisse gewinnbringende Beiträge zum potentiellen Zukunftswerkstoff Papier. Durch die Verknüpfung geringster Mengen an funktionalen Polymeren mit biobasierten Substraten konnten über eine oberflächeninitiierte Polymerisationsroute intelligente Materialien entwickelt werden. Diese stellen zusammengefasst Entwicklungen und Möglichkeiten dar, den gewünschten Bedarf an immer kleineren und allgemein „smarteren“ Gütern in Zukunft Rechnung zu tragen, wenngleich es auch weiterer Forschung benötigt, das Verständnis für diese Materialien weiter zu etablieren und zu optimieren.

---

## 6. Abbildungsverzeichnis

---

- Abbildung 1:** Polymere als Nahtstelle in *Bottom-Up*- und *Top-Down*-Ansätzen, die zur Bildung von funktionalen, nanoskaligen Materialien dienen.<sup>[16]</sup> Mit Genehmigung verwendet aus Referenz [16]. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.6b00650> - Copyright © American Chemical Society. .... 2
- Abbildung 2:** Schematische Darstellung und Querschnitt der Selbstanordnung von amphiphilen Blockcopolymeren in wässrigen Lösungen zu a) mizellaren oder b) polymersomen Nanostrukturen. .... 7
- Abbildung 3:** Triblockterpolymere aus PEG und PS mit einem Gas-responsiven Mittelblock auf Basis von Amidin und dessen Reaktion mit CO<sub>2</sub> (oben). Schematische Darstellung der Selbstanordnung des Triblockterpolymers in Wasser zu Polymerröhren und dem stufenweisen Abbau hin zu sphärischen Mizellen durch Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration (unten).<sup>[61]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [61]. Copyright © 2013, John Wiley and Sons. .... 8
- Abbildung 4:** REM-Bilder der Oberfläche (links) und des Querschnittes (rechts) einer über den SNIPS-Prozess hergestellten, PS-*b*-PHEMA-basierten Membran.<sup>[71]</sup> Übernommen und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [71]. Copyright © 2016, American Chemical Society. .... 9
- Abbildung 5:** Feld-Emissions-REM (FMSEM) Aufnahmen von hybriden PS/TiO<sub>2</sub> Kompositen auf Basis einer nachträglichen Infiltrations-Strategie mit anorganischen Präkursoren (links) und hieraus nach Kalzinierung erhaltene hochporöse Anataskeramiken (rechts).<sup>[88]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [88]. Copyright © 2012, American Chemical Society. .... 11
- Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Selbstanordnung von hybriden Blockcopolymeren in verschiedenen Lösungsmitteln zur Generierung nanostrukturierter und nach Pyrolyse keramischer Materialien gemäß der Arbeit nach MALENFANT *et al.*<sup>[95]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [95]. Copyright © 2007, Springer Nature. .... 12
- Abbildung 7:** Zusammenfassung einiger ausgewählter, potentieller Anwendungsgebiete von Blockcopolymeren in der Nanotechnologie. .... 12
- Abbildung 8:** Illustrierte Auswahl an Blockcopolymerarchitekturen: a) lineare Polymerdesigns: (von oben) klassisches AB Blockcopolymer, Blockcopolymer mit Segment A und einem statistischen Block aus B und C, ABA Triblockcopolymer und ABC Triblockterpolymer. b) Cyclische Polymerstrukturen: cyclisches ABC Triblockterpolymer (links) und cyclisches AB Blockcopolymer (rechts). c) Polymere Sterne aus zwei (links) und drei (rechts) unterschiedlichen Segmenten. d) Polymere mit lateral angebundenen Seitenketten aus Homo- und Blockcopolymeren. .... 15

<b>Abbildung 9:</b>	Strukturisomere bzw. Verknüpfungsvarianten, welche durch die Wahl des Lösungsmittels während der Polymerisation von Isopren erhalten werden können.....	19
<b>Abbildung 10:</b>	Zusammensetzungsprofile des a) WSL (sinusförmig) und b) SSL (stufenförmig) Regimes mit $\phi_A$ als Volumenanteil von Segment A und $r$ als Streckenkoordinate in Anlehnung an Referenz [162]. <sup>[162]</sup> .....	26
<b>Abbildung 11:</b>	(oben) Illustrierte Bulkmorphologien von AB-Blockcopolymeren, welche durch die Mikrophasenseparation je nach Volumenanteil ( $\phi$ ) erhalten werden können. <sup>[179]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [179]. Copyright © 2010, American Chemical Society. (unten) Mean-Field-(SCFT)-Phasendiagramm für symmetrische AB-Blockcopolymere bis $\chi_{ABN} = 120$ . Die Zugehörigkeit der verschiedenen Phasen bedeuten: L (Lamelle), H (hexagonal gepackte Zylinder), Q1a3d (Doppel-Gyroide-Struktur), Q1m3m (bcc, kubisch innenzentrierte Kugeln), CPS ( <i>close-packed spheres</i> , dicht gepackte Kugeln, metastabil), DIS ( <i>disordered</i> , ungeordnet). <sup>[178]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [178]. Copyright © 1996, American Chemical Society. ....	27
<b>Abbildung 12:</b>	Schematische Darstellung eines ABC-Triblockterpolymers und 12 mögliche, illustrierte Bulkmorphologien. <sup>[21]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [21]. Copyright © 2005, Elsevier Ltd. ....	28
<b>Abbildung 13:</b>	Illustrierte Darstellung möglicher Metallopolymerstrukturen: a) Metall als integraler Bestandteil der linearen Hauptkette, b) Metall als lateraler Bestandteil des linearen Rückgrats und c) Metall als Bestandteil einer verzweigten, dendritischen Struktur.....	30
<b>Abbildung 14:</b>	Strukturformel von Polyferrocenylen <b>30</b> , welches erstmals 1960 über radikalische Polymerisation beschrieben werden konnte. ....	34
<b>Abbildung 15:</b>	Dünnschnitt-TEM-Aufnahmen von phasenseparierten PFS- <i>b</i> -PMMA Blockcopolymeren mit den drei gängigen a) Kugeln-, b) Zylinder- und c) Lamellenmorphologien nach KLONINGER <i>et al.</i> (PFS: dunkle Domänen, PMMA: helle Domänen). <sup>[272]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [272]. Copyright © 2004, Elsevier Ltd.....	37
<b>Abbildung 16:</b>	TEM-Aufnahmen von phasenseparierten PS- <i>b</i> -PFS- <i>b</i> -PMMA Dünnschnitten mit verschiedenen Schnittwinkeln - a) Schnitt senkrecht zu den Zylindern, b) Schnitt schräg zu den Zylindern. Graue PS-Zylinder in einer hellen Matrix aus PMMA und schwarze PFS-Kugeln oder -Zylinder an der PS/PMMA Grenzfläche nach KLONINGER <i>et al.</i> . <sup>[269]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [269]. Copyright © 2007, John Wiley and Sons. .	38
<b>Abbildung 17:</b>	a) Illustrierte Darstellung der Generierung von geordneten Silika Säulen auf Basis eines phasenseparierten PFS-basierten Triblockterpolymers. b) - g) REM Bilder von PFS-Kugeln nach der Entfernung der PI und PS Domänen (b, e)), Silika Säulen mit PFS Kappen (c, f)) und Silika Säulen (d, g)). <sup>[278]</sup> Bearbeitet	



	und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [278]. Copyright © 2009, American Chemical Society. ....	39
<b>Abbildung 18:</b>	Illustrierte Darstellung und Vorgehensweise der „lebenden“ kristallisationsgesteuerten Selbstanordnung („living“ CDSA) von Blockcopolymeren zur Bildung zylindrischer Mizellen, exemplarisch an einem PFS- <i>b</i> -PI Blockcopolymer mit einem kristallisierbaren PFS Kern und einer homogenen PI Korona (PFS: orange, PI: blau) gezeigt. <sup>[284]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [284]. Copyright © 2018, American Chemical Society.....	39
<b>Abbildung 19:</b>	(A) TEM-Aufnahmen zylindrischer Block-Comizellen präpariert aus PFS- <i>b</i> -P2VP Saat-Mizellen und anschließender „lebender“ CDSA von PS- <i>b</i> -PFS- <i>b</i> -PMMA in Aceton/Essigsäureethylester [1:1 (v/v)]. Größenbalken: 2000 nm. (B) TEM-Vergrößerung mit Zuordnung der jeweiligen Polymere der zylindrischen Mizellen. Größenbalken 200 nm. (C) Illustrierte Darstellung der Präparation von monodispersen, zylindrischen Block-Comizellen aus PFS- <i>b</i> -P2VP und PS- <i>b</i> -PFS- <i>b</i> -PMMA (PFS: orange, P2VP: grün, PS: grau, PMMA: violett). <sup>[284]</sup> Mit Genehmigung verwendet aus Referenz [284]. Copyright © 2018, American Chemical Society. ....	40
<b>Abbildung 20:</b>	(links): Strukturformel des über die Kombination aus anionischer und RAFT Polymerisation hergestellten PVFc- <i>b</i> -PDEA <b>41</b> . (rechts): Bilder und schematische Darstellungen der vier verschiedenen Morphologien von <b>41</b> in wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Oxidationszustand der Ferroceneinheiten (PDEA: schwarz, PVFc: orange, PVFc <sup>+</sup> : grün). <sup>[115]</sup> (rechts): Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [115]. Copyright © 2014, John Wiley and Sons. ....	44
<b>Abbildung 21:</b>	Strukturformeln des von PITTMAN <i>et al.</i> erstmals polymerisierten Ferrocenylmethylacrylat (FMA) <b>42</b> bzw. Methacrylats Ferrocenylmethylemethacrylat (FMMA) <b>43</b> .....	45
<b>Abbildung 22:</b>	Strukturformeln weiterer (Meth-)Acrylate mit lateral gebundenen Seitenketten, die für (kontrolliert) radikalische Polymerisationsmethoden zugänglich sind. (2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat) (FcMA) <b>44</b> , (8-Acryloyloxyoctyl ferrocencarboxylat) (AOFC) <b>45</b> und Ferrocenylmethyltriazolmethylacrylat (FTA) <b>46</b> .....	46
<b>Abbildung 23:</b>	Illustrierte PS- <i>b</i> -PFcA Filme mit einer PFcA Zylinder- bzw. Kugel-Morphologie. Im Falle der Zylinder-Morphologie eignet sich das redoxaktive PFcA als Domäne für eine Elektronenübertragung. <sup>[334]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [334]. Copyright © 2015, American Chemical Society.....	47
<b>Abbildung 24:</b>	Oben: TEM-Aufnahmen PFcMA- <i>b</i> -PMVAPBA Blockcopolymermizellen in wässriger Lösung a) unbehandelte Mizellen, b) nach Oxidation mit einhergehender Quellung und c) nach Reduktion mit einhergehender Verkleinerung der Mizellen. Unten: Schematische Darstellung der Quellung und Verkleinerung der Blockcopolymermizellen. <sup>[337]</sup> Bearbeitet und mit	

	Genehmigung verwendet aus Referenz [337]. Copyright © 2017, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ....	48
<b>Abbildung 25:</b>	Links: Elektrochrome Aktivität des Tetrablockquaterpolymers <b>49</b> . Durch selektive, stöchiometrische Zugabe von Oxidations- oder Reduktionsmitteln tritt eine selektive Farbänderung der Polymerlösung auf. Rechts: Polymer <b>49</b> in Gelb hinterlegt dargestellt durch die jeweiligen Metalle und deren Oxidationsstufe sowie deren Änderung beim jeweiligen Redox-Prozess [FE = FeCp ( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> M <sub>6</sub> )]. <sup>[356]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [256]. Copyright © 2018, John Wiley and Sons. ....	50
<b>Abbildung 26:</b>	Gegenüberstellung der beiden Möglichkeiten Polymere kovalent auf Oberflächen anzubinden. a) <i>Grafting-to</i> : funktionelle Endgruppe von zuvor synthetisierten Polymeren reagiert mit Gruppen auf der Substratoberfläche. b) <i>Grafting-from</i> : ausgehend von einem mit Initiator-molekülen beschichteten Substrats erfolgt die Polymerisation von der Oberfläche aus.....	51
<b>Abbildung 27:</b>	Illustrierte Darstellung der SI-ATRP auf PS-Nanopartikel zur Immobilisierung von PFcMA. Neben dem Redoxverhalten der Polymere (Oxidation der Ferroceneinheiten mit einhergehender Quellung der Kern-Schale-Partikeln) konnte von MAZUROWSKI <i>et al.</i> die thermische Überführung in magnetische Partikel durchgeführt und untersucht werden. <sup>[332]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [332]. Copyright © 2012, American Chemical Society.....	57
<b>Abbildung 28:</b>	Kontaktwinkel von Wassertropfen auf mit PFcMA-Bürsten beschichteten Si-Substraten mit unterschiedlichen Molekulargewichten, sowie nach Oxidation der Ferroceneinheiten mit (BrH <sub>4</sub> C <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> NSbCl <sub>6</sub> (Tris(4-bromophenyl)ammoniumyl hexachloroantimonat) oder FeCl <sub>3</sub> (Eisen(III)chlorid). <sup>[415]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [415]. Copyright © 2013, American Chemical Society.....	58
<b>Abbildung 29:</b>	Oben: Strukturformeln hybrider Polymervorläufer, welche Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind: Ferrocenylmethacrylat (FMMA), Vinylferrocen (VFc), 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS), CpCoCbMA als cobaltbasiertes Methacrylat, (2-(Methacryloyloxy)ethyl ferrocencarboxylat) (FcMA) und (3-(Methacryloxypropyl) heptaisobutyl-T8-silsesquioxane) (MAPOSS). Unten: Angestrebte Polymerarchitekturen von Homo- und Blockcopolymeren (a, b), über Multiblockcopolymere (c, d), Graftpolymere (e) und auf Oberflächen immobilisierte Polymere (f). ....	62
<b>Abbildung 30:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu "Metallopolymerbasierte Blockcopolymere zur Herstellung von porösen und redoxresponsiven Materialien". Mit Genehmigung aus Referenz [419] übernommen. <sup>[419]</sup> Copyright © 2018, American Chemical Society. ....	65
<b>Abbildung 31:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu "Herstellung und Selbstanordnung von Polyferrocenyldimethylsilan-basierten Tri- und Pentablockterpolymeren". Mit Genehmigung aus Referenz [422] übernommen. <sup>[422]</sup> Copyright © 2019, Elsevier. ....	80

<b>Abbildung 32:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu “Selbstanordnung von Blockcopolymeren mit Seitenketten-gebundenen Metallopolymeren“. Mit Genehmigung aus Referenz [425] übernommen. <sup>[425]</sup> Copyright © 2016, American Chemical Society.....	92
<b>Abbildung 33:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu “Einer für alle: Cobaltbasierte Polymethacrylate für magnetische Keramiken, Blockcopolymerisation, unerwartete Elektrochemie und Stimuli-Responsivität“. Mit Genehmigung aus Referenz [426] übernommen. <sup>[426]</sup> Copyright © 2016, Royal Society of Chemistry. ....	106
<b>Abbildung 34:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu “POSS-haltige Polymethacrylate auf Cellulose-basierten Substraten: Immobilisierung und Keramikausbildung“. Mit Genehmigung von Referenz [430] übernommen. <sup>[430]</sup> Copyright © 2018, MDPI. ....	117
<b>Abbildung 35:</b>	<i>Table of Content</i> Grafik zu “Redoxvermittelnde Fluss-Kontrolle in funktionalen Papieren“. Mit Genehmigung aus Referenz [431] übernommen. <sup>[431]</sup> Copyright © 2016, Elsevier. ....	132

---

## 7. Verzeichnis der Schemata

---

- Schema 1:** Vereinfachte Darstellungen von möglichen Kopplungsreaktionen endfunktionalisierter Polymere zur Generierung von Blockcopolymeren: a) Reaktion von Chlorsilanen mit Alkoholfunktionen, b) Reaktion von Chlorsilanen mit Carbanionen, c) Hydrosilylierungs-Reaktion zwischen Vinyl-Gruppen und Silanen und d) Reaktion zwischen Aziden und Alkinen (Click-Reaktion). ..... 14
- Schema 2:** Initiierungs-, Wachstums- und Terminierungsreaktion der anionischen Polymerisation am Beispiel von Styrol (**2**) in THF bei -78 °C und *n*-Butyllithium (*n*-BuLi, **1**) als Initiator, sowie Methanol (MeOH) als Abbruchreagenz..... 17
- Schema 3:** FOUSS-WINSTEIN-Gleichgewicht und der Einfluss des Lösungsmittels bzw. der Polarität auf die Reaktivität des anionischen Kettenendes.<sup>[141]</sup> In Anlehnung an Referenz [141] - Lösungsmittel (blau), Anion (rot) und Kation (grün)..... 18
- Schema 4:** Reaktionsverlauf der klassischen ATRP: Homolytische Bindungsspaltung am Initiator **10** mit Hilfe des Übergangsmetallkomplexes [Cu<sup>I</sup>(Ligand)X] zur aktiven Spezies **11**, welche zur Propagation von Monomeren (blau) befähigt ist (**12**). Durch Rückübertragung des Halogens X von [Cu<sup>II</sup>(Ligand)X<sub>2</sub>] auf **12** kommt es zum Stopp des Kettenwachstums und zur Bildung der schlafenden Spezies. Wechselseitige Aktivierung und Deaktivierung begünstigen die Herstellung definierter Polymere mit engen Molekulargewichtsverteilungen. .... 21
- Schema 5:** Illustration der klassischen ATRP (schwarz) und der ATRP-Varianten A(R)GET, eATRP und ICAR (blau), die den oxidierten Metallkomplex einmalig oder kontinuierlich, chemisch oder elektronisch reduzieren. Als Reduktionsmittel wird in der A(R)GET beispielsweise Ascorbinsäure (**16**) und in der ICAR Azobis(isobutyronitril) (AIBN) (**17**) verwendet..... 23
- Schema 6:** Ringöffnende Metathese-Polymerisation (ROMP) des cobaltoceniumbasierten Monomers **18** zunächst zum Homopolymer **19** und anschließender Blockcopolymerisation mit *cis*-5-Norbornen-*exo*-2-carboxylsäure **20**, gemäß Referenz [216].<sup>[216]</sup> ..... 31
- Schema 7:** Reaktionsschema der Copolymerisation des cobaltocenbasierten Acrylats (CpCoCb) **23** mit Methylacrylat (MA) **24** und des Polydimethylsiloxan-basierten (PDMS) RAFT-Makroinitiators **22** zum Blockcopolymer PDMS-*b*-(PolyCpCoCb-*co*-PMA) **25**, gemäß Referenz [219].<sup>[219]</sup> ..... 32
- Schema 8:** Illustrierte reversible Redoxreaktion zwischen Ferrocen **26** und des dazugehörigen Ferrocenium-Ions **27**..... 33
- Schema 9:** Polymerisation von Vinylferrocen **28** mittels radikalischer Polymerisation zu Polyvinylferrocen **29** nach ARIMOTO und HAVEN.<sup>[231]</sup> ..... 33
- Schema 10:** Reaktionsschema zu der von der Arbeitsgruppe um MANNERS entdeckten thermischen, ringöffnenden Polymerisation von 1,1'-Dimethylsilaferrocenophan (FS) **31** bei 130 °C zu Poly(1,1'dimethylsilaferrocenophan) (PFS) **32**. .... 35



<b>Schema 11:</b>	Anionische Polymerisation von [1]Silaferrocenophan-Derivaten <b>33</b> (z.B. R = R' = Methyl; R, R' = Methyl, Ethyl; Methyl, Phenyl; Methyl, <i>iso</i> -Propyl) mittels variierender Initiatoren (R'' = Ferrocen, Phenyl oder <i>n</i> -Butyl) zu definierten Poly[1]silaferrocenophanen <b>34</b> .....	35
<b>Schema 12:</b>	Radikalische Polymerisation von Vinylferrocen (VFc) <b>35</b> zu Polyvinylferrocen (PVFc) <b>36</b> sowie die durch einen internen Ein-Elektronentransfer ( <i>single electron transfer</i> , SET) verursachten Abbruchreaktion vom kettenendständigen Eisenatom auf das radikalische Kettenende <b>37</b> .....	42
<b>Schema 13:</b>	Syntheschema zur anionischen Polymerisation von VFc <b>35</b> und der Blockcopolymerisation von 2VP vermittelt durch die reaktivitätssteigernde Carbanionenpumpe aus DMSB und DPE zum Blockcopolymer <b>40</b> gemäß Referenz[307]. <sup>[307]</sup> .....	43
<b>Schema 14:</b>	Abgekürztes Reaktionsschema der sequentiellen ROMP des ferroceniumbasierten Norbornens <b>47</b> und drei weiterer ferrocen-, ferrocenium- und cobaltoceniumbasierter Norbornene zum Tetrablockquaterpolymer <b>49</b> . Alle Reaktionsschritte laufen bei Raumtemperatur ab. <sup>[356]</sup> .....	49
<b>Schema 15:</b>	Synthesekonzept der oberflächeninitiierten NMP von verschiedenen CO <sub>2</sub> - und pH-responsiven Polymeren: Von der Funktionalisierung der Cellulose-Nanokristallen (CNC) mit einem NMP-Initiator (CNC-BB) und anschließender Polymerisation von DEAEMA, DMAEMA und ( <i>N,N</i> -diethylamino)propylmethacrylamid (DMPAM) (blaue Strukturformeln). <sup>[393]</sup> Mit Genehmigung verwendet aus Referenz [393]. Copyright © 2017, Royal Society of Chemistry. ....	54
<b>Schema 16:</b>	Funktionalisierung der Kern-Partikel aus PMMA und Polyallylmethacrylat (PALMA) mit dem ATRP-Inimer (orange) mittels Emulsionspolymerisation und SI-ATRP von SMP-10 zur Herstellung der präkeramischen Kern-Schale-Partikel P(MMA-co-ALMA)@SMP-10. <sup>[402]</sup> Bearbeitet und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [402]. Copyright © 2018, Elsevier Ltd.....	56
<b>Schema 17:</b>	Illustrierte Darstellung der Modifikation von mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT, <i>multi-walled carbon nanotubes</i> ) mit Goldnanopartikeln, welche zusätzlich mit einem ATRP-Initiator und der anschließenden Polymerisation von FcMA über die SI-ATRP mit Polymerbürsten beschichtet werden konnten. <sup>[418]</sup> In Anlehnung reproduziert und mit Genehmigung verwendet aus Referenz [418]. Copyright © 2019, Royal Society of Chemistry. ....	59

---

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [1] Verringerung der Auswirkungen bestimmter Kunststoffprodukte auf die Umwelt, <http://www.europarl.europa.eu/plenary/de/texts-adopted.html>, P-Nummer: P8\_TA-PROV(2018)0411, **2018**
- [2] D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2017**, *50*, 3733-3749.
- [3] M. Ebbesen, T. G. Jensen, *Journal of Biomedicine & Biotechnology* **2006**, (*5*), 51516.
- [4] J. J. Ramsden, *Nanotechnology: An Introduction*, William Andrew, **2016**.
- [5] G. M. Whitesides, *Small* **2005**, *1*, 172-179.
- [6] Y. Xia, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 12268-12271.
- [7] F. C. Simmel, *Chemie in unserer Zeit* **2013**, *47*, 164-173.
- [8] H.-E. Schaefer, *Nanoscience - The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*, Springer, Heidelberg, **2010**.
- [9] M. Lazzari, G. Liu, S. Lecommandoux, *Block Copolymers in Nanoscience*, John Wiley & Sons, Weinheim, **2006**.
- [10] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2505-2521.
- [11] C. Park, J. Yoon, E. L. Thomas, *Polymer* **2003**, *44*, 6725-6760.
- [12] G. A. Ozin, A. Arsenault, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, **2015**.
- [13] G. A. Ozin, K. Hou, B. V. Lotsch, L. Cademartiri, D. P. Puzzo, F. Scotognella, A. Ghadimi, J. Thomson, *Materials Today* **2009**, *12*, 12-23.
- [14] F. Li, D. P. Josephson, A. Stein, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 360-388.
- [15] M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1700648.
- [16] C. Barner-Kowollik, A. S. Goldmann, F. H. Schacher, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5001-5016.
- [17] Z. Nie, E. Kumacheva, *Nature Materials* **2008**, *7*, 277.
- [18] C. M. Bates, F. S. Bates, *Macromolecules* **2016**, *50*, 3-22.
- [19] J. K. Kim, S. Y. Yang, Y. Lee, Y. Kim, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 1325-1349.
- [20] Y. Mai, A. Eisenberg, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5969-5985.
- [21] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, S. Pispas, A. Avgeropoulos, *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 725-782.
- [22] D. A. Rider, K. A. Cavicchi, K. N. Power-Billard, T. P. Russell, I. Manners, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6931-6938.
- [23] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. Simon, *Nature Materials* **2007**, *6*, 992-996.
- [24] J. N. L. Albert, T. H. Epps, *Materials Today* **2010**, *13*, 24-33.
- [25] W.-L. Chen, R. Cordero, H. Tran, C. K. Ober, *Macromolecules* **2017**, *50*, 4089-4113.
- [26] Q. Yu, Y. Zhang, H. Wang, J. Brash, H. Chen, *Acta Biomaterialia* **2011**, *7*, 1550-1557.
- [27] O. Azzaroni, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 3225-3258.
- [28] R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H.-A. Klok, *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5437-5527.
- [29] J. Drelich, E. Chibowski, D. D. Meng, K. Terpilowski, *Soft Matter* **2011**, *7*, 9804-9828.
- [30] M. A. C. Stuart, W. T. S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, S. Minko, *Nature Materials* **2010**, *9*, 101.
- [31] L. Zhai, *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7148-7160.
- [32] N. Nath, A. Chilkoti, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1243-1247.
- [33] N. Akkiliç, W. M. de Vos, in *Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications* (Ed.: Z. Zhang), Woodhead Publishing, Oxford, **2015**, pp. 119-146.
- [34] I. Manners, *Science* **2001**, *294*, 1664-1666.

- [35] Z. Yu, L. Yang, H. Min, P. Zhang, C. Zhou, R. Riedel, *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, 2, 1057-1067.
- [36] E. B. Gowd, B. Nandan, N. C. Bigall, A. Eychmüller, P. Formanek, M. Stamm, *Polymer* **2010**, 51, 2661-2667.
- [37] B. P. Bastakoti, Y. Li, T. Kimura, Y. Yamauchi, *Small* **2015**, 11, 1992-2002.
- [38] G. R. Whittell, I. Manners, *Advanced Materials* **2007**, 19, 3439-3468.
- [39] J. Zhou, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, 47, 3529-3543.
- [40] M. Gallei, C. Rüttiger, *Chemistry—A European Journal* **2018**, 24, 10006-10021.
- [41] F. H. Schacher, P. A. Rupar, I. Manners, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 7898-7921.
- [42] M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2014**, 215, 699-704.
- [43] M. Gallei, J. Elbert, in *Functional Metallosupramolecular Materials*, The Royal Society of Chemistry, **2015**, pp. 120-148.
- [44] J. G. Drobný, *Handbook of thermoplastic elastomers*, Elsevier, **2014**.
- [45] I. W. Hamley, *Developments in block copolymer science and technology*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [46] K. Knoll, N. Nießner, in *Macromolecular Symposia*, Vol. 132, Wiley Online Library, **1998**, pp. 231-243.
- [47] P. Alexandridis, T. Alan Hatton, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96, 1-46.
- [48] A. Rösler, G. W. M. Vandermeulen, H.-A. Klok, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2012**, 64, 270-279.
- [49] M. A. Yassin, D. Appelhans, R. Wiedemuth, P. Formanek, S. Boye, A. Lederer, A. Temme, B. Voit, *Small* **2015**, 11, 1580-1591.
- [50] H. Cabral, K. Kataoka, *Science and Technology of Advanced Materials* **2010**, 11, 014109.
- [51] E. Rideau, R. Dimova, P. Schwill, F. R. Wurm, K. Landfester, *Chemical Society Reviews* **2018**, 47, 8572-8610.
- [52] J. Gaitzsch, D. Appelhans, L. Wang, G. Battaglia, B. Voit, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 4448-4451.
- [53] H. Lomas, I. Canton, S. MacNeil, J. Du, S. P. Armes, A. J. Ryan, A. L. Lewis, G. Battaglia, *Advanced Materials* **2007**, 19, 4238-4243.
- [54] K. Renggli, P. Baumann, K. Langowska, O. Onaca, N. Bruns, W. Meier, *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 1241-1259.
- [55] X. Hu, Y. Zhang, Z. Xie, X. Jing, A. Bellotti, Z. Gu, *Biomacromolecules* **2017**, 18, 649-673.
- [56] K. Kataoka, A. Harada, Y. Nagasaki, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2012**, 64, 37-48.
- [57] C. Chen, R. A. L. Wylie, D. Klinger, L. A. Connal, *Chemistry of Materials* **2017**, 29, 1918-1945.
- [58] T. I. Löbbling, O. Borisov, J. S. Haataja, O. Ikkala, A. H. Gröschel, A. H. E. Müller, *Nature Communications* **2016**, 7, 12097.
- [59] L. Zhang, A. Eisenberg, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 3168-3181.
- [60] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, 268, 1728.
- [61] Q. Yan, Y. Zhao, *Angewandte Chemie* **2013**, 125, 10132-10135.
- [62] S. Cammas, K. Suzuki, C. Sone, Y. Sakurai, K. Kataoka, T. Okano, *Journal of Controlled Release* **1997**, 48, 157-164.
- [63] T. Tang, V. Castelletto, P. Parras, I. W. Hamley, S. M. King, D. Roy, S. Perrier, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, 207, 1718-1726.
- [64] Q. Zhang, N. Re Ko, J. Kwon Oh, *Chemical Communications* **2012**, 48, 7542-7552.
- [65] G. Kocak, C. Tuncer, V. Bütün, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 144-176.
- [66] M. Appold, C. Mari, C. Lederle, J. Elbert, C. Schmidt, I. Ott, B. Stühn, G. Gasser, M. Gallei, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 890-900.

- [67] A. Jung, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, P. Merten, J. Hahn, J. Clodt, C. Abetz, V. Abetz, *Macromolecular Rapid Communications* **2013**, 34, 610-615.
- [68] J. I. Clodt, V. Filiz, S. Rangou, K. Buhr, C. Abetz, D. Höche, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 731-738.
- [69] M. Cetintas, J. de Grooth, A. H. Hofman, H. M. van der Kooij, K. Loos, W. M. de Vos, M. Kamperman, *Polymer Chemistry* **2017**, 8, 2235-2243.
- [70] F. Schacher, T. Rudolph, F. Wieberger, M. Ulbricht, A. H. E. Müller, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, 1, 1492-1503.
- [71] S. Schöttner, H.-J. Schaffrath, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 7286-7295.
- [72] S. Schöttner, R. Hossain, C. Rüttiger, M. Gallei, *Polymers* **2017**, 9, 491.
- [73] S. P. Nunes, *Macromolecules* **2016**, 49, 2905-2916.
- [74] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Physics today* **1999**, 52, 32-38.
- [75] H. Hu, M. Gopinadhan, C. O. Osuji, *Soft Matter* **2014**, 10, 3867-3889.
- [76] Y. Kang, J. J. Walish, T. Gorishnyy, E. L. Thomas, *Nature Materials* **2007**, 6, 957.
- [77] W. Lee, J. Yoon, E. L. Thomas, H. Lee, *Macromolecules* **2013**, 46, 6528-6532.
- [78] H. S. Kang, J. Lee, S. M. Cho, T. H. Park, M. J. Kim, C. Park, S. W. Lee, K. L. Kim, D. Y. Ryu, J. Huh, *Advanced Materials* **2017**, 29, 1700084.
- [79] M. Appold, E. Grune, H. Frey, M. Gallei, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, 10, 18202-18212.
- [80] M. Appold, M. Gallei, *ACS Applied Polymer Materials* **2019**, 1, 239-250.
- [81] C. M. Bates, M. J. Maher, D. W. Janes, C. J. Ellison, C. G. Willson, *Macromolecules* **2014**, 47, 2-12.
- [82] X. Gu, Z. Liu, I. Gunkel, S. T. Chourou, S. W. Hong, D. L. Olynick, T. P. Russell, *Advanced Materials* **2012**, 24, 5688-5694.
- [83] P. Mansky, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, N. Yao, *Applied Physics Letters* **1996**, 68, 2586-2588.
- [84] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, 276, 1401.
- [85] I. Botiz, S. B. Darling, *Materials Today* **2010**, 13, 42-51.
- [86] H.-C. Chen, Y.-W. Su, K.-H. Wei, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, 4, 2228-2235.
- [87] S. B. Darling, *Energy & Environmental Science* **2009**, 2, 1266-1273.
- [88] H.-Y. Hsueh, R.-M. Ho, *Langmuir* **2012**, 28, 8518-8529.
- [89] C.-F. Cheng, Y.-M. Chen, F. Zou, K.-C. Yang, T.-Y. Lin, K. Liu, C.-H. Lai, R.-M. Ho, Y. Zhu, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 13676-13684.
- [90] Y. Li, B. P. Bastakoti, M. Imura, S. M. Hwang, Z. Sun, J. H. Kim, S. X. Dou, Y. Yamauchi, *Chemistry-A European Journal* **2014**, 20, 6027-6032.
- [91] H. Wakayama, H. Yonekura, Y. Kawai, *ACS Macro Letters* **2013**, 2, 284-287.
- [92] Y. Liu, J. Zhang, M. Tu, *Journal of Materials Science* **2012**, 47, 3350-3353.
- [93] E. M. Susca, P. A. Beaucage, M. A. Hanson, U. Werner-Zwanziger, J. W. Zwanziger, L. A. Estroff, U. Wiesner, *J Chemistry of Materials* **2016**, 28, 2131-2137.
- [94] Q. D. Nghiem, D.-P. Kim, *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 3735-3739.
- [95] P. R. Malenfant, J. Wan, S. T. Taylor, M. Manoharan, *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, 43-46.
- [96] Z. Li, H. Sai, K. W. Tan, T. N. Hoheisel, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2014**, 70, 286-291.
- [97] Q. D. Nghiem, D. Kim, D. P. Kim, *Advanced Materials* **2007**, 19, 2351-2354.
- [98] V. Z.-H. Chan, J. Hoffman, V. Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R. D. Miller, E. L. Thomas, *Science* **1999**, 286, 1716-1719.
- [99] L. M. Rueschhoff, L. A. Baldwin, R. Wheeler, M. J. Dalton, H. Koerner, J. D. Berrigan, N. M. Bedford, S. Seifert, M. K. Cinibulk, M. B. Dickerson, *ACS Applied Nano Materials* **2019**, 2, 250-257.



- [100] N. Hadjichristidis, S. Pispas, H. Iatrou, M. Pitsikalis, *Current Organic Chemistry* **2002**, 6, 155-176.
- [101] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, H. Iatrou, in *Block Copolymers I* (Ed.: V. Abetz), Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**, pp. 1-124.
- [102] K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Controlled and Living Polymerizations*, Wiley-VCH, **2009**.
- [103] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 1-29.
- [104] R. Singh, C. Czekelius, R. R. Schrock, *Macromolecules* **2006**, 39, 1316-1317.
- [105] A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer* **2010**, 51, 2927-2946.
- [106] J. Tian, P. D. Hustad, G. W. Coates, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123, 5134-5135.
- [107] N. Hadjichristidis, A. Hirao, *Anionic polymerization: principles, practice, strength, consequences and applications*, Springer, **2015**.
- [108] S. Aoshima, S. Kanaoka, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 5245-5287.
- [109] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, 45, 4015-4039.
- [110] S. Perrier, *Macromolecules* **2017**, 50, 7433-7447.
- [111] D. J. Keddie, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 496-505.
- [112] V. Sciannamea, R. Jérôme, C. Detrembleur, *Chemical Reviews* **2008**, 108, 1104-1126.
- [113] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 63-235.
- [114] M. H. Acar, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, 200, 1094-1100.
- [115] B. V. K. J. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, 35, 708-714.
- [116] S. B. Myers, R. A. Register, *Macromolecules* **2008**, 41, 5283-5288.
- [117] F. F. Wolf, N. Friedemann, H. Frey, *Macromolecules* **2009**, 42, 5622-5628.
- [118] M. Xie, Y. Kong, H. Han, J. Shi, L. Ding, C. Song, Y. Zhang, *Reactive and Functional Polymers* **2008**, 68, 1601-1608.
- [119] N. A. Lynd, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2005**, 38, 8803-8810.
- [120] N. A. Lynd, A. J. Meuler, M. A. Hillmyer, *Progress in Polymer Science* **2008**, 33, 875-893.
- [121] A. J. Meuler, C. J. Ellison, J. Qin, C. M. Evans, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, 130, 234903.
- [122] V. Bellas, M. Rehahn, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, 210, 320-330.
- [123] A. Touris, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2011**, 44, 1969-1976.
- [124] D. Quémener, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *Chemical Communications* **2006**, 5051-5053.
- [125] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, M. Pitsikalis, J. Mays, *Progress in Polymer Science* **2006**, 31, 1068-1132.
- [126] W. H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, 29, 952-981.
- [127] D. Neugebauer, *Polymer* **2015**, 72, 413-421.
- [128] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168-1169.
- [129] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 2656-2657.
- [130] D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications* **2009**, 1-56.
- [131] D. Baskaran, A. H. E. Müller, *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 173-219.
- [132] H. Elias, *Makromoleküle - Chemische Struktur und Synthesen, Band 1* Wiley-VCH, Weinheim, **1990**.
- [133] H. Hsieh, R. P. Quirk, *Anionic polymerization: principles and practical applications*, Vol. 34, CRC Press, **1996**.
- [134] A. Hirao, H. Kato, K. Yamaguchi, S. Nakahama, *Macromolecules* **1986**, 19, 1294-1299.

- [135] H. Mori, A. Hirao, S. Nakahama, *Macromolecules* **1994**, *27*, 35-39.
- [136] G. Odian, *Principles of polymerization*, Vol. 3, Wiley-Interscience New York, **2004**.
- [137] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer Science & Business, **2009**.
- [138] H. Sadek, R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 5905-5909.
- [139] R. M. Fuoss, *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80*, 5059-5061.
- [140] S. Winstein, E. Clippinger, A. Fainberg, G. Robinson, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, *76*, 2597-2598.
- [141] K. Fumino, P. Stange, V. Fossog, R. Hempelmann, R. Ludwig, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 12439-12442.
- [142] D. J. Worsfold, S. Bywater, *Canadian Journal of Chemistry* **1964**, *42*, 2884-2892.
- [143] S. K. Varshney, J. P. Hautekeer, R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2618-2622.
- [144] M. R. K. Sheikh, K. Tharanikkarasu, I. Imae, Y. Kawakami, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4384-4389.
- [145] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1720-1727.
- [146] E. Grune, T. Johann, M. Appold, C. Wahlen, J. Blankenburg, D. Leibig, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, *Macromolecules* **2018**, *51*, 3527-3537.
- [147] E. Grune, M. Appold, A. H. E. Müller, M. Gallei, H. Frey, *ACS Macro Letters* **2018**, *7*, 807-810.
- [148] R. B. Grubbs, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2017**, *50*, 6979-6997.
- [149] C. Boyer, N. A. Corrigan, K. Jung, D. Nguyen, T.-K. Nguyen, N. N. M. Adnan, S. Oliver, S. Shanmugam, J. Yeow, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 1803-1949.
- [150] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
- [151] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858-1863.
- [152] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 6513-6533.
- [153] M. Fantin, A. A. Isse, A. Venzo, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 7216-7219.
- [154] D. A. Shipp, J.-L. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 8005-8008.
- [155] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 4482-4486.
- [156] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1789-1791.
- [157] K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2006**, *103*, 15309.
- [158] P. Chmielarz, M. Fantin, S. Park, A. A. Isse, A. Gennaro, A. J. D. Magenau, A. Sobkowiak, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2017**, *69*, 47-78.
- [159] Y.-N. Zhou, J.-K. Guo, J.-J. Li, Z.-H. Luo, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 10235-10242.
- [160] P. Krys, Y. Wang, K. Matyjaszewski, S. Harrisson, *Macromolecules* **2016**, *49*, 2977-2984.
- [161] D. Konkolewicz, Y. Wang, M. Zhong, P. Krys, A. A. Isse, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8749-8772.
- [162] F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898-905.
- [163] M. Rubinstein, R. Colby, *Polymers Physics*, Oxford, **2003**.
- [164] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annual Review of Physical Chemistry* **1990**, *41*, 525-557.
- [165] G. H. Fredrickson, F. S. Bates, *Annual Review of Materials Science* **1996**, *26*, 501-550.
- [166] K. Almdal, J. H. Rosedale, F. S. Bates, G. D. Wignall, G. H. Fredrickson, *Physical Review Letters* **1990**, *65*, 1112-1115.
- [167] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.
- [168] G. H. Fredrickson, E. Helfand, *The Journal of Chemical Physics* **1987**, *87*, 697-705.
- [169] D. J. Meier, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1969**, *26*, 81-98.
- [170] E. Helfand, *Macromolecules* **1975**, *8*, 552-556.

- 
- 
- [171] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1976**, *9*, 879-888.
- [172] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1978**, *11*, 960-966.
- [173] E. Helfand, Z. R. Wasserman, *Macromolecules* **1980**, *13*, 994-998.
- [174] A. N. Semenov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **1985**, *88*, 1242-1256.
- [175] A. N. Semenov, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2849-2851.
- [176] D. A. Hajduk, P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas, L. J. Fetters, *Macromolecules* **1994**, *27*, 4063-4075.
- [177] M. F. Schulz, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, *Physical Review Letters* **1994**, *73*, 86-89.
- [178] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091-1098.
- [179] D. Venkataraman, S. Yurt, B. H. Venkatraman, N. Gavvalapalli, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 947-958.
- [180] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voight-Martin, L. Leibler, *Macromolecules* **1995**, *28*, 3080-3097.
- [181] W. Zheng, Z.-G. Wang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7215-7223.
- [182] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, *198*, 1051-1083.
- [183] H. Hückstädt, A. Göpfert, V. Abetz, *Polymer* **2000**, *41*, 9089-9094.
- [184] K. Jung, V. Abetz, R. Stadler, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1076-1078.
- [185] J. Beckmann, C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecular Rapid Communications* **1994**, *15*, 67-72.
- [186] U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4558-4561.
- [187] K. Fukunaga, T. Hashimoto, H. Elbs, G. Krausch, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4406-4413.
- [188] S. Ludwigs, A. Böker, V. Abetz, A. H. E. Müller, G. Krausch, *Polymer* **2003**, *44*, 6815-6823.
- [189] S. Phan, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **1998**, *31*, 59-63.
- [190] E. W. Cochran, D. C. Morse, F. S. Bates, *Macromolecules* **2003**, *36*, 782-792.
- [191] M. R. Radlauer, C. Sinturel, Y. Asai, A. Arora, F. S. Bates, K. D. Dorfman, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2017**, *50*, 446-458.
- [192] Y. V. Lyatskaya, T. M. Birshstein, *Polymer* **1995**, *36*, 975-980.
- [193] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G. D. Sorarù, *Journal of the American Ceramic Society* **2010**, *93*, 1805-1837.
- [194] E. Ionescu, H.-J. Kleebe, R. Riedel, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5032-5052.
- [195] Q. Yang, Q. Xu, H.-L. Jiang, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 4774-4808.
- [196] Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang, R. Cao, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 126-157.
- [197] F. Schwizer, Y. Okamoto, T. Heinisch, Y. Gu, M. M. Pellizzoni, V. Lebrun, R. Reuter, V. Köhler, J. C. Lewis, T. R. Ward, *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 142-231.
- [198] Y. Yan, J. Zhang, L. Ren, C. Tang, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 5232-5263.
- [199] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 724-781.
- [200] F. Lu, D. Astruc, *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *356*, 147-164.
- [201] G. R. Whittell, M. D. Hager, U. S. Schubert, I. Manners, *Nature Materials* **2011**, *10*, 176-188.
- [202] R. Dobrawa, F. Würthner, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 4981-4995.
- [203] A. Winter, U. S. Schubert, *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 5311-5357.
- [204] K. C. Bentz, S. M. Cohen, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 14992-15001.
- [205] C. G. Hardy, J. Zhang, Y. Yan, L. Ren, C. Tang, *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 1742-1796.
- [206] A. S. Abd-El-Aziz, C. Agatemor, N. Etkin, *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, *35*, 513-559.

- [207] Y. Wang, D. Astruc, A. S. Abd-El-Aziz, *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*, 558-636.
- [208] K. Y. Zhang, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *319*, 180-195.
- [209] I. Dragutan, V. Dragutan, B. C. Simionescu, A. Demonceau, H. Fischer, *Beilstein Journal of Organic Chemistry* **2015**, *11*, 2747-2762.
- [210] A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm, *Polymer* **2012**, *53*, 4879-4921.
- [211] M. Rehahn, *Acta polymerica* **1998**, *49*, 201-224.
- [212] J. Wu, L. Wang, H. Yu, A. Zain ul, R. U. Khan, M. Haroon, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, *828*, 38-51.
- [213] T. Zhu, Y. Sha, J. Yan, P. Pageni, M. A. Rahman, Y. Yan, C. Tang, *Nature Communications* **2018**, *9*, 4329.
- [214] L. Ren, C. G. Hardy, S. Tang, D. B. Doxie, N. Hamidi, C. Tang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9304-9310.
- [215] L. Ren, J. Zhang, C. G. Hardy, S. Ma, C. Tang, *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33*, 510-516.
- [216] L. Ren, J. Zhang, X. Bai, C. G. Hardy, K. D. Shimizu, C. Tang, *Chemical Science* **2012**, *3*, 580-583.
- [217] P. Chadha, P. J. Ragona, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 5301-5303.
- [218] M. Hadadpour, Y. Liu, P. Chadha, P. J. Ragona, *Macromolecules* **2014**, *47*, 6207-6217.
- [219] M. Hadadpour, P. J. Ragona, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2015**, *53*, 2747-2754.
- [220] A. D. Russell, R. A. Musgrave, L. K. Stoll, P. Choi, H. Qiu, I. Manners, *Journal of Organometallic Chemistry* **2015**, *784*, 24-30.
- [221] R. L. N. Hailes, R. A. Musgrave, A. F. R. Kilpatrick, A. D. Russell, G. R. Whittell, D. O'Hare, I. Manners, *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25*, 1044-1054.
- [222] U. F. J. Mayer, J. B. Gilroy, D. O'Hare, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 10382-10383.
- [223] L. Zhao, X. Liu, L. Zhang, G. Qiu, D. Astruc, H. Gu, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *337*, 34-79.
- [224] X. Su, K.-J. Tan, J. Elbert, C. Rüttiger, M. Gallei, T. F. Jamison, T. A. Hatton, *Energy & Environmental Science* **2017**, *10*, 1272-1283.
- [225] D. Astruc, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, *2017*, 6-29.
- [226] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [227] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *Journal of the Chemical Society* **1952**, 632-635.
- [228] G. B. Kauffman, *Journal of Chemical Education* **1983**, *60*, 185.
- [229] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 2125-2126.
- [230] S. S. Braga, A. M. S. Silva, *Organometallics* **2013**, *32*, 5626-5639.
- [231] F. S. Arimoto, A. C. Haven Jr, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 6295-6297.
- [232] C. U. Pittman Jr, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, *Macromolecules* **1970**, *3*, 105-107.
- [233] J. C. Lai, T. D. Rounsefell, C. U. Pittman Jr, *Macromolecules* **1971**, *4*, 155-161.
- [234] J. C. Lai, T. Rounsefell, C. U. Pittman Jr, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, *9*, 651-662.
- [235] C. U. Pittman Jr, R. L. Voges, W. R. Jones, *Macromolecules* **1971**, *4*, 291-297.
- [236] C. U. Pittman Jr, R. L. Voges, W. B. Jones, *Macromolecules* **1971**, *4*, 298-302.
- [237] W. J. Patterson, S. P. McManus, C. U. Pittman Jr, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1974**, *12*, 837-850.
- [238] C. U. Pittman, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2005**, *15*, 33-55.
- [239] H. Rosenberg, E. W. Neuse, *Journal of Organometallic Chemistry* **1966**, *6*, 76-85.



- [240] E. W. Neuse, H. Rosenberg, *Journal of Macromolecular Science, Part C* **1970**, 4, 1-145.
- [241] R. D. A. Hudson, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, 637-639, 47-69.
- [242] P. Nguyen, P. Gómez-Elípe, I. Manners, *Chemical Reviews* **1999**, 99, 1515-1548.
- [243] D. A. Foucher, B. Z. Tang, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 6246-6248.
- [244] B.-Z. Tang, R. Petersen, D. A. Foucher, A. Lough, N. Coombs, R. Sodhi, I. Manners, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 523-525.
- [245] R. L. Hailes, A. M. Oliver, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Chemical Society Reviews* **2016**, 45, 5358-5407.
- [246] W. Finckh, B. Z. Tang, D. A. Foucher, D. B. Zamble, R. Ziembinski, A. Lough, I. Manners, *Organometallics* **1993**, 12, 823-829.
- [247] N. P. Reddy, H. Yamashita, M. Tanaka, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 2263-2264.
- [248] Y. Ni, R. Rulkens, J. K. Pudelski, I. Manners, *Macromolecular Rapid Communications* **1995**, 16, 637-641.
- [249] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116, 797-798.
- [250] R. Rulkens, A. J. Lough, I. Manners, S. R. Lovelace, C. Grant, W. E. Geiger, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 12683-12695.
- [251] R. G. H. Lammertink, M. A. Hempenius, I. Manners, G. J. Vancso, *Macromolecules* **1998**, 31, 795-800.
- [252] Y. Ni, R. Rulkens, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 4102-4114.
- [253] J. K. Li, S. Zou, D. A. Rider, I. Manners, G. C. Walker, *Advanced Materials* **2008**, 20, 1989-1993.
- [254] L. Cao, I. Manners, M. A. Winnik, *Macromolecules* **2002**, 35, 8258-8260.
- [255] H. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2007**, 40, 3784-3789.
- [256] J. Massey, K. N. Power, I. Manners, M. A. Winnik, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 9533-9540.
- [257] X.-S. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Angewandte Chemie* **2004**, 116, 3789-3793.
- [258] R. Resendes, J. Massey, H. Dorn, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2000**, 33, 8-10.
- [259] I. Karczagin, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Macromolecules* **2004**, 37, 1686-1690.
- [260] X.-S. Wang, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, 23, 210-213.
- [261] M. A. Hempenius, C. Cirimi, F. L. Savio, J. Song, G. J. Vancso, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 772-783.
- [262] V. Bellas, M. Rehahn, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 5082-5104.
- [263] R. Petersen, D. A. Foucher, B.-Z. Tang, A. Lough, N. P. Raju, J. E. Greedan, I. Manners, *Chemistry of Materials* **1995**, 7, 2045-2053.
- [264] M. Ginzburg, M. J. MacLachlan, S. M. Yang, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, R. H. Herber, G. A. Ozin, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 2625-2639.
- [265] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, 287, 1460.
- [266] A. Berenbaum, M. Ginzburg-Margau, N. Coombs, A. J. Lough, A. Safa-Sefat, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Advanced Materials* **2003**, 15, 51-55.
- [267] H. N. Al-Kharusi, L. Wu, G. Whittell, R. Harniman, I. Manners, *Polymer Chemistry* **2018**, 9, 2951-2963.
- [268] R. G. Lammertink, M. A. Hempenius, E. L. Thomas, G. J. Vancso, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, 37, 1009-1021.
- [269] C. Kloninger, M. Rehahn, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 833-840.

- [270] V. P. Chuang, C. A. Ross, J. Gwyther, I. Manners, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 3789-3793.
- [271] U. Datta, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1615-1622.
- [272] C. Kloninger, D. Knecht, M. Rehahn, *Polymer* **2004**, *45*, 8323-8332.
- [273] J. Lu, D. Chamberlin, D. A. Rider, M. Liu, I. Manners, T. P. Russell, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5792.
- [274] S. Y. Kim, J. Gwyther, I. Manners, P. M. Chaikin, R. A. Register, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 791-795.
- [275] S. Y. Kim, A. Nunns, J. Gwyther, R. L. Davis, I. Manners, P. M. Chaikin, R. A. Register, *Nano Letters* **2014**, *14*, 5698-5705.
- [276] J. G. Son, J. Gwyther, J.-B. Chang, K. K. Berggren, I. Manners, C. A. Ross, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2849-2855.
- [277] J. Y. Cheng, C. Ross, V. H. Chan, E. L. Thomas, R. G. Lammertink, G. J. Vancso, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1174-1178.
- [278] V. P. Chuang, J. Gwyther, R. A. Mickiewicz, I. Manners, C. A. Ross, *Nano Letters* **2009**, *9*, 4364-4369.
- [279] U. Tritschler, S. Pearce, J. Gwyther, G. R. Whittell, I. Manners, *Macromolecules* **2017**, *50*, 3439-3463.
- [280] M.-S. Hsiao, S. F. M. Yusoff, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2014**, *47*, 2361-2372.
- [281] T. Gädt, N. S. Jeong, G. Cambridge, M. A. Winnik, I. Manners, *Nature Materials* **2009**, *8*, 144-150.
- [282] N. McGrath, F. H. Schacher, H. Qiu, S. Mann, M. A. Winnik, I. Manners, *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 1923-1929.
- [283] J. A. Massey, K. Temple, L. Cao, Y. Rharbi, J. Raez, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 11577-11584.
- [284] A. M. Oliver, J. Gwyther, M. A. Winnik, I. Manners, *Macromolecules* **2018**, *51*, 222-231.
- [285] H. Qiu, Y. Gao, V. A. Du, R. Harniman, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 2375-2385.
- [286] H. Qiu, V. A. Du, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 17739-17742.
- [287] Z. M. Hudson, D. J. Lunn, M. A. Winnik, I. Manners, *Nature Communications* **2014**, *5*, 3372.
- [288] P. A. Ruper, L. Chabanne, M. A. Winnik, I. Manners, *Science* **2012**, *337*, 559.
- [289] O. E. C. Gould, H. Qiu, D. J. Lunn, J. Rowden, R. L. Harniman, Z. M. Hudson, M. A. Winnik, M. J. Miles, I. Manners, *Nature Communications* **2015**, *6*, 10009.
- [290] X. Li, Y. Gao, C. E. Boott, M. A. Winnik, I. Manners, *Nature Communications* **2015**, *6*, 8127.
- [291] X.-S. Wang, A. Arsenault, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12686-12687.
- [292] X. Wang, K. Liu, A. C. Arsenault, D. A. Rider, G. A. Ozin, M. A. Winnik, I. Manners, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5630-5639.
- [293] Y. Sha, Y. Zhang, T. Zhu, S. Tan, Y. Cha, S. L. Craig, C. Tang, *Macromolecules* **2018**, *51*, 9131-9139.
- [294] M. I. Giannotti, H. Lv, Y. Ma, M. P. Steenvoorden, A. R. Overweg, M. Roerdink, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2005**, *15*, 527-540.
- [295] M. H. George, G. F. Hayes, *Polymer* **1974**, *15*, 397-400.
- [296] M. H. George, G. F. Hayes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, *13*, 1049-1070.
- [297] M. H. George, G. F. Hayes, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1976**, *14*, 475-488.

- [298] C. U. Pittman Jr, P. L. Grube, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1971**, 9, 3175-3186.
- [299] C. U. Pittman Jr, R. L. Voges, J. Elder, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1971**, 9, 191-194.
- [300] C. U. Pittman Jr, P. L. Grube, *Journal of Applied Polymer Science* **1974**, 18, 2269-2278.
- [301] K. L. Robinson, N. S. Lawrence, *Electroanalysis* **2006**, 18, 677-683.
- [302] M. V. Baker, J. Lu, T. B. Issa, P. Singh, J. Strauch, *Australian Journal of Chemistry* **2004**, 57, 207-212.
- [303] M. Baumert, J. Fröhlich, M. Stieger, H. Frey, R. Mülhaupt, H. Plenio, *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, 20, 203-209.
- [304] C. Aso, T. Kunitake, T. Nakashima, *Die Makromolekulare Chemie* **1969**, 124, 232-240.
- [305] O. Nuyken, V. Burkhardt, C. Hübsch, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, 3353-3363.
- [306] D. A. Durkee, H. B. Eitouni, E. D. Gomez, M. W. Ellsworth, A. T. Bell, N. P. Balsara, *Advanced Materials* **2005**, 17, 2003-2006.
- [307] M. Gallei, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecules* **2010**, 43, 1844-1854.
- [308] R. H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy, *ACS Nano* **2012**, 6, 9042-9049.
- [309] S. Behzadi, M. Gallei, J. Elbert, M. Appold, G. Glasser, K. Landfester, D. Crespy, *Polymer Chemistry* **2016**, 7, 3434-3443.
- [310] C. Tonhauser, M. Mazurowski, M. Rehahn, M. Gallei, H. Frey, *Macromolecules* **2012**, 45, 3409-3418.
- [311] J. Morsbach, J. Elbert, C. Rüttiger, S. Winzen, H. Frey, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, 49, 3406-3414.
- [312] J. Morsbach, A. Natalello, J. Elbert, S. Winzen, A. Kroeger, H. Frey, M. Gallei, *Organometallics* **2013**, 32, 6033-6039.
- [313] K. Al Khalyfeh, J. F. Nawroth, M. Uhlemann, U. Stoeck, L. Giebeler, R. Jordan, A. Hildebrandt, *Journal of Organometallic Chemistry* **2017**, 853, 149-158.
- [314] S. M. Beladi-Mousavi, S. Sadaf, L. Walder, M. Gallei, C. Rüttiger, S. Eigler, C. E. Halbig, *Advanced Energy Materials* **2016**, 6, 1600108.
- [315] C. U. Pittman, J. C. Lai, D. P. Vanderpool, M. Good, R. Prado, *Macromolecules* **1970**, 3, 746-754.
- [316] C. U. Pittman Jr, A. Hirao, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, 15, 1677-1686.
- [317] C. U. Pittman Jr, C. C. Lin, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, 17, 271-275.
- [318] C. U. Pittman Jr, A. Hirao, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1978**, 16, 1197-1209.
- [319] M. Gallei, B. V. Schmidt, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, 1463-1469.
- [320] M. Gallei, S. Tockner, R. Klein, M. Rehahn, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, 31, 889-896.
- [321] S. Chernyy, Z. Wang, J. J. K. Kirkensgaard, A. Bakke, K. Mortensen, S. Ndoni, K. Almdal, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, 55, 495-503.
- [322] S. Chernyy, J. J. K. Kirkensgaard, A. Bakke, K. Mortensen, K. Almdal, *Polymer* **2017**, 133, 129-136.
- [323] T. Hirano, H.-S. Yoo, Y. Ozama, A. Abou El-Magd, K. Sugiyama, A. Hirao, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2010**, 20, 445-456.
- [324] R. Goseki, T. Hirai, M.-a. Kakimoto, T. Hayakawa, *International Journal of Polymer Science* **2012**, Article ID 692602.
- [325] C. G. Hardy, L. Ren, T. C. Tamboue, C. Tang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, 49, 1409-1420.

- [326] D. Scheid, D. Stock, T. Winter, T. Gutmann, C. Dietz, M. Gallei, *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, 4, 2187-2196.
- [327] D. Scheid, G. Cherkashinin, E. Ionescu, M. Gallei, *Langmuir* **2014**, 30, 1204-1209.
- [328] D. Scheid, M. von der Lühe, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, 37, 1573-1580.
- [329] T. Winter, X. Su, T. A. Hatton, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, 39, 1800428.
- [330] T. Ito, G. Ghimire, *ChemElectroChem* **2018**, 5, 2937-2953.
- [331] P. Li, H. Kang, N. Che, Z. Liu, C. Zhang, C. Cao, W. Li, R. Liu, Y. Huang, *Polymer International* **2015**, 64, 1015-1022.
- [332] M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecules* **2012**, 45, 8970-8981.
- [333] C. G. Hardy, L. Ren, S. Ma, C. Tang, *Chemical Communications* **2013**, 49, 4373-4375.
- [334] G. Ghimire, Y. Yi, M. A. Derylo, L. A. Baker, T. Ito, *Langmuir* **2015**, 31, 12307-12314.
- [335] G. Ghimire, H. Coceancigh, Y. Yi, T. Ito, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2017**, 9, 2906-2913.
- [336] L. Liu, L. Rui, Y. Gao, W. Zhang, *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 1817-1829.
- [337] M. Saleem, L. Wang, H. Yu, A. Zain ul, M. Akram, R. S. Ullah, *Colloid and Polymer Science* **2017**, 295, 995-1006.
- [338] R. W. Nguema Edzang, M. Lejars, H. Brisset, J. M. Raimundo, C. Bressy, *RSC Advances* **2015**, 5, 77019-77026.
- [339] C. Herfurth, D. Voll, J. Buller, J. Weiss, C. Barner-Kowollik, A. Laschewsky, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 108-118.
- [340] S. Zhai, J. Shang, D. Yang, S. Wang, J. Hu, G. Lu, X. Huang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50, 811-820.
- [341] C. Feng, Z. Shen, D. Yang, Y. Li, J. Hu, G. Lu, X. Huang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 47, 4346-4357.
- [342] M. Shi, A.-L. Li, H. Liang, J. Lu, *Macromolecules* **2007**, 40, 1891-1896.
- [343] Z.-P. Xiao, Z.-H. Cai, H. Liang, J. Lu, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 8375-8381.
- [344] C. Gao, C. Liu, H. Zhou, S. Wang, W. Zhang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2016**, 54, 900-909.
- [345] C. Tonhauser, A. Alkan, M. Schömer, C. Dingels, S. Ritz, V. Mailänder, H. Frey, F. R. Wurm, *Macromolecules* **2013**, 46, 647-655.
- [346] A. Alkan, C. Steinmetz, K. Landfester, F. R. Wurm, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 26137-26144.
- [347] A. Alkan, S. Wald, B. Louage, B. G. De Geest, K. Landfester, F. R. Wurm, *Langmuir* **2016**, 33, 272-279.
- [348] D. Albagli, G. Bazan, M. S. Wrighton, R. R. Schrock, *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 4150-4158.
- [349] D. Albagli, G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 7328-7334.
- [350] A. S. Abd-El-Aziz, L. J. May, J. A. Hurd, R. M. Okasha, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, 39, 2716-2722.
- [351] A. S. Abd-El-Aziz, R. M. Okasha, L. J. May, J. Hurd, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, 3053-3070.
- [352] H. Gu, R. Ciganda, R. Hernandez, P. Castel, P. Zhao, J. Ruiz, D. Astruc, *Macromolecules* **2015**, 48, 6071-6076.
- [353] R. Ciganda, H. Gu, P. Castel, P. Zhao, J. Ruiz, R. Hernández, D. Astruc, *Macromolecular Rapid Communications* **2016**, 37, 105-111.
- [354] H. Gu, R. Ciganda, P. Castel, J. Ruiz, D. Astruc, *Macromolecules* **2016**, 49, 4763-4773.



- [355] H. Gu, R. Ciganda, R. Hernández, P. Castel, A. Vax, P. Zhao, J. Ruiz, D. Astruc, *Polymer Chemistry* **2016**, 7, 2358-2371.
- [356] H. Gu, R. Ciganda, P. Castel, S. Moya, R. Hernandez, J. Ruiz, D. Astruc, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 2204-2208.
- [357] V. Rittscher, M. Gallei, *Polymer Chemistry* **2015**, 6, 5653-5662.
- [358] B. Yao, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2015**, 25, 37-46.
- [359] I. Dragutan, V. Dragutan, P. Filip, B. C. Simionescu, A. Demonceau, *Molecules* **2016**, 21, 198.
- [360] C. K. W. Jim, A. Qin, F. Mahtab, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chemistry – An Asian Journal* **2011**, 6, 2753-2761.
- [361] R. Pietschnig, *Chemical Society Reviews* **2016**, 45, 5216-5231.
- [362] R. Benedix, in *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten* (Ed.: R. Benedix), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**, pp. 541-558.
- [363] S. Sepeur, *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network GmbH & Co KG, Hannover, **2008**.
- [364] R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühle, *Polymer brushes*, Wiley Online Library, **2004**.
- [365] S. T. Milner, *Science* **1991**, 251, 905.
- [366] B. Zhao, W. J. Brittain, *Progress in Polymer Science* **2000**, 25, 677-710.
- [367] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chemical Reviews* **2005**, 105, 1103-1170.
- [368] E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken, *Characterization and chemical modification of the silica surface*, Vol. 93, Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [369] S. Alexander, *Journal de Physique* **1977**, 38, 983-987.
- [370] P. G. de Gennes, *Macromolecules* **1980**, 13, 1069-1075.
- [371] P. G. de Gennes, *Journal de Physique* **1976**, 37, 1445-1452.
- [372] W. J. Brittain, S. Minko, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 3505-3512.
- [373] I. M. Rutenberg, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, W. Jiang, E. Garfunkel, Z. Bao, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 4062-4063.
- [374] L. Carlsson, E. Malmström, A. Carlmark, *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 727-733.
- [375] Q. Zhang, Q.-L. Li, S. Xiang, Y. Wang, C. Wang, W. Jiang, H. Zhou, Y.-W. Yang, J. Tang, *Polymer* **2014**, 55, 6044-6050.
- [376] R. Advincula, in *Surface-Initiated Polymerization I* (Ed.: R. Jordan), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2006**, pp. 107-136.
- [377] R. Advincula, Q. Zhou, M. Park, S. Wang, J. Mays, G. Sakellariou, S. Pispas, N. Hadjichristidis, *Langmuir* **2002**, 18, 8672-8684.
- [378] R. P. Quirk, R. T. Mathers, T. Cregger, M. D. Foster, *Macromolecules* **2002**, 35, 9964-9974.
- [379] M. Gallei, J. Li, J. Elbert, M. Mazurowski, A. Schönberger, C. Schmidt, B. Stühn, M. Rehahn, *Polymers* **2013**, 5, 284-302.
- [380] J. Elbert, H. Didzoleit, C. Fasel, E. Ionescu, R. Riedel, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular Rapid Communications* **2015**, 36, 597-603.
- [381] C. J. Kim, K. Sondergeld, M. Mazurowski, M. Gallei, M. Rehahn, T. Spehr, H. Frielinghaus, B. Stühn, *Colloid and Polymer Science* **2013**, 291, 2087-2099.
- [382] R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 1016-1022.
- [383] Q. Zhou, X. Fan, C. Xia, J. Mays, R. Advincula, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 2465-2467.
- [384] O. Kir, W. H. Binder, *European Polymer Journal* **2013**, 49, 3078-3088.

- [385] G. Sakellariou, M. Park, R. Advincula, J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 769-782.
- [386] P. Król, P. Chmielarz, *Progress in Organic Coatings* **2014**, *77*, 913-948.
- [387] J. O. Zoppe, N. C. Ataman, P. Mocny, J. Wang, J. Moraes, H.-A. Klok, *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 1105-1318.
- [388] H. Blas, M. Save, C. Boissière, C. Sanchez, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2577-2588.
- [389] A.-S. Robbes, F. Cousin, F. Meneau, C. Chevigny, D. Gigmes, J. Fresnais, R. Schweins, J. Jestin, *Soft Matter* **2012**, *8*, 3407-3418.
- [390] L. Ghannam, L. Billon, *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *374*, 237-240.
- [391] C. St Thomas, J. N. Cabello-Romero, O. Garcia-Valdez, E. J. Jiménez-Regalado, H. Maldonado-Textle, R. Guerrero-Santos, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55*, 437-444.
- [392] M. Mazurowski, K. Sondergeld, J. Elbert, C. J. Kim, J. Li, H. Frielinghaus, M. Gallei, B. Stühn, M. Rehahn, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, *214*, 1094-1106.
- [393] O. Garcia-Valdez, T. Brescacin, J. Arredondo, J. Bouchard, P. G. Jessop, P. Champagne, M. F. Cunningham, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 4124-4131.
- [394] M. A. Ward, T. K. Georgiou, *Polymers* **2011**, *3*, 1215-1242.
- [395] M. Wei, Y. Gao, X. Li, M. J. Serpe, *Polymer Chemistry* **2017**, *8*, 127-143.
- [396] T. Ding, C. Rüttiger, X. Zheng, F. Benz, H. Ohadi, G. A. Vandenbosch, V. V. Moshchalkov, M. Gallei, J. J. Baumberg, *Advanced Optical Materials* **2016**, *4*, 877-882.
- [397] F. Chen, Y. Zhu, W. Li, J. Yang, P. Fan, Z. Fei, M. Zhong, L. Chang, T. Kuang, *Applied Surface Science* **2019**, *464*, 273-279.
- [398] X. Wang, Y. Shi, R. W. Graff, D. Lee, H. Gao, *Polymer* **2015**, *72*, 361-367.
- [399] Z. Yenice, S. Schön, H. Bildirir, J. Genzer, R. von Klitzing, *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119*, 10348-10358.
- [400] R. Chen, W. Feng, S. Zhu, G. Botton, B. Ong, Y. Wu, *Polymer* **2006**, *47*, 1119-1123.
- [401] H. Gu, S. Faucher, S. Zhu, *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, *297*, 263-271.
- [402] S. Vowinkel, A. Boehm, T. Schäfer, T. Gutmann, E. Ionescu, M. Gallei, *Materials & Design* **2018**, *160*, 926-935.
- [403] J. von Irmer, S. Vowinkel, D. Scheid, S. Schöttner, C. Rüttiger, M. Appold, M. Gallei, *Polymer* **2017**, *122*, 303-311.
- [404] L. Gan, J. Song, S. Guo, D. Jańczewski, C. A. Nijhuis, *European Polymer Journal* **2016**, *83*, 517-528.
- [405] L. Gan, C. S. Suchand Sangeeth, L. Yuan, D. Jańczewski, J. Song, C. A. Nijhuis, *European Polymer Journal* **2017**, *97*, 282-291.
- [406] J. Song, G. J. Vancso, *Langmuir* **2011**, *27*, 6822-6829.
- [407] W. Shi, M. I. Giannotti, X. Zhang, M. A. Hempenius, H. Schönherr, G. J. Vancso, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 8400-8404.
- [408] X. Sui, X. Feng, J. Song, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 11261-11267.
- [409] R. M. Choueiri, A. Klinkova, S. Pearce, I. Mannes, E. Kumacheva, *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39*, 1700554.
- [410] T. Sakakiyama, H. Ohkita, M. Ohoka, S. Ito, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 1366-1367.
- [411] Z. Zhang, S. Yuan, X. Zhu, K. Neoh, E. J. B. Kang, *Bioelectronics, Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *25*, 1102-1108.
- [412] L. Yuan, W. Wei, S. Liu, *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, *38*, 79-85.
- [413] M. Lillethorup, K. Torbensen, M. Ceccato, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2013**, *29*, 13595-13604.

- 
- 
- [414] B. Y. Kim, E. L. Ratcliff, N. R. Armstrong, T. Kowalewski, J. Pyun, *Langmuir* **2010**, *26*, 2083-2092.
- [415] J. Elbert, M. Gallei, C. Rüttiger, A. Brunsen, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn, *Organometallics* **2013**, *32*, 5873-5878.
- [416] J. Elbert, F. Krohm, C. Rüttiger, S. Kienle, H. Didzoleit, B. N. Balzer, T. Hugel, B. Stühn, M. Gallei, A. Brunsen, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 1591-1601.
- [417] C. Dubois, N. Herzog, C. Rüttiger, A. Geißler, E. o. Grange, U. Kunz, H.-J. Kleebe, M. Biesalski, T. Meckel, T. Gutmann, M. Gallei, A. Andrieu-Brunsen, *Langmuir* **2016**, *33*, 332-339.
- [418] X.-P. Wei, R.-Q. Zhang, L.-B. Wang, Y.-L. Luo, F. Xu, Y.-S. Chen, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 119-132.
- [419] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10*, 4018-4030.
- [420] Y. Tanaka, H. Hasegawa, T. Hashimoto, A. Ribbe, K. Sugiyama, A. Hirao, S. Nakahama, *Polymer Journal* **1999**, *31*, 989.
- [421] H. K. Choi, J. Gwyther, I. Manners, C. A. Ross, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8342-8348.
- [422] C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Journal of Organometallic Chemistry* **2019**, *882*, 80-89.
- [423] M. Appold, J. Bareuther, M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2019**, 1800548.
- [424] M. Appold, C. Rüttiger, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2018**, *219*, 1700187.
- [425] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3415-3426.
- [426] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 1129-1137.
- [427] I. Hamley, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 1692-1712.
- [428] Y. Piao, A. Burns, J. Kim, U. Wiesner, T. Hyeon, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3745-3758.
- [429] D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 389-458.
- [430] C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei, *Coatings* **2018**, *8*, 446.
- [431] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, *Polymer* **2016**, *98*, 429-436.





---

## 9. Erklärungen

---

### 9.1. Erklärung zur Dissertation

Christian Rüttiger

Darmstadt, 15.03.2019

#### Erklärung zur Dissertation

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

(Christian Rüttiger)

---

## 9.2. Erklärung der Übereinstimmung

Christian Rüttiger

Darmstadt, 15.03.2019

### Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

---

(Christian Rüttiger)

---

### 9.3. Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Referent: Dr.-Ing. M. Gallei

Korreferent: Prof. Dr. M. Biesalski

Darmstadt, 15.03.2019

Weder Referent (Dr.-Ing. M. Gallei) noch Korreferent (Prof. Dr. M. Biesalski) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

- [1] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, „One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness”, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 1129-1137.
- [2] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, „Redox-mediated flux control in functional paper”, *Polymer*, **2016**, 98, 429-436 (Special Issue: *Polymer Brushes*).
- [3] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426.
- [4] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 4018-4030.
- [5] C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei, „POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation”, *Coatings*, **2018**, 8, 446 (Special Issue: *Surface Modification of Cellulose Fibres*).
- [6] C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Preparation and Self-Assembly of Polyferrocenyldimethylsilane-Containing Tri- and Pentablock Terpolymers”, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 882, 80-89 (Special Issue: *Metallopolymers*).

---

Referent  
(Dr.-Ing. M. Gallei)

---

Korreferent  
(Prof. Dr. M. Biesalski)

---

## 9.4. Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

Christian Rüttiger

Darmstadt, 15.03.2019

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 35 % (Konzeptionierung, Teile der Synthese, Analytik (GPC, DSC, TGA, TEM) und Manuskript-Entwurf)

C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, „One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness”, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 1129-1137.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 45 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (GPC, Kontaktwinkel) und Manuskript-Entwurf)

C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, „Redox-mediated flux control in functional paper”, *Polymer*, **2016**, 98, 429-436 (Special Issue: *Polymer Brushes*).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 60 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (NMR, GPC, DSC, TEM) und Manuskript-Entwurf)

C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 65 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (NMR, GPC, DSC, TGA, TEM, Kontaktwinkel) und Manuskript-Entwurf)

C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 4018-4030.



---

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 60 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (GPC) und Manuskript-Entwurf)

C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei, „POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation”, *Coatings*, **2018**, 8, 446 (Special Issue: *Surface Modification of Cellulose Fibres*).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt 65 % (Konzeptionierung, Synthese, Analytik (NMR, GPC, DSC, TEM) und Manuskript-Entwurf)

C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Preparation and Self-Assembly of Polyferrocenyldimethylsilane-Containing Tri- and Pentablock Terpolymers”, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 882, 80-89 (Special Issue: *Metallopolymers*).

---

(Christian Rüttiger)

---

## 9.5. Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen II

Drittgutachter: Prof. Dr. H. Frey

Darmstadt, 15.03.2019

Prof. Dr. H. Frey, Drittgutachter der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit, war nicht an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

- [1] C. Rüttiger, V. Pfeifer, V. Rittscher, D. Stock, D. Scheid, S. Vowinkel, F. Roth, H. Didzoleit, B. Stühn, J. Elbert, E. Ionescu, M. Gallei, „One for all: cobalt-containing polymethacrylates for magnetic ceramics, block copolymerization, unexpected electrochemistry, and stimuli-responsiveness”, *Polym. Chem.*, **2016**, 7, 1129-1137.
- [2] C. Rüttiger, S. Mehlhase, S. Vowinkel, G. Cherkashinin, N. Liu, C. Dietz, R. W. Stark, M. Biesalski, M. Gallei, „Redox-mediated flux control in functional paper”, *Polymer*, **2016**, 98, 429-436 (Special Issue: *Polymer Brushes*).
- [3] C. Rüttiger, M. Appold, H. Didzoleit, A. Eils, C. Dietz, R. W. Stark, B. Stühn, M. Gallei, „Structure Formation of Metallopolymer-Grafted Block Copolymers“, *Macromolecules*, **2016**, 49, 3415-3426.
- [4] C. Rüttiger, H. Hübner, S. Schöttner, T. Winter, G. Cherkashinin, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Metallopolymer-Based Block Copolymers for the Preparation of Porous and Redox-Responsive Materials”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10, 4018-4030.
- [5] C. Rüttiger, S. Vowinkel, N. Herzog, K. Hofmann, E. Ionescu, M. Gallei, „POSS-Containing Polymethacrylates on Cellulose-Based Substrates: Immobilization and Ceramic Formation”, *Coatings*, **2018**, 8, 446 (Special Issue: *Surface Modification of Cellulose Fibres*).
- [6] C. Rüttiger, L. Gemmer, S. Schöttner, B. Kuttich, B. Stühn, M. Gallei, „Preparation and Self-Assembly of Polyferrocenyldimethylsilane-Containing Tri- and Pentablock Terpolymers”, *J. Organomet. Chem.*, **2019**, 882, 80-89 (Special Issue: *Metallopolymers*).

---

Drittgutachter  
(Prof. Dr. H. Frey)